Chemisch-morphologische Mannigfaltigkeiten des Bleioxyds

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

PAUL SCHAEREN
von Köniz

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter angenommen.

Bern, den 17. Mai 1934.

Der Dekan:
Prof. Crelier.

Photomechanische Reproduktion Schüler A. G. Biel · 1940

Chemisch-morphologische Mannigfaltigkeiten des Bleioxyds

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

PAUL SCHAEREN
von Köniz

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des
Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter angenommen.

Bern, den 17. Mai 1934.

Der Dekan:
Prof. Crelier.

Photomechanische Reproduktion Schüler A. G. Biel · 1940

Meiner lieben Mutter in Dankbarkeit gewidmet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Verlaufe der Jahre 1932/1934 im anorganisch - chemischen Institut der Universität Bern ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem leider nunmehr verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter, für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir stets bewiesene Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Ferner verdanke ich Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht die bereitwillige Durchsicht der Arbeit, deren Druck durch das Hinscheiden von Prof. Kohlschütter erst im Jahre 1940 erfolgen konnte.

Infolge technischer Schwierigkeiten bei der Drucklegung der Arbeit mussten sämtliche Mikrophotographien weggelassen werden. Von den zahlreichen Röntgendiagrammen wurden nur einige charakteristische Typen wiedergegeben. Sie können jederzeit in der Originalarbeit im Berner chemischen Institut eingesehen werden.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil 1

I. Einleitung 1

II. Allgemeines zur Chemie und Morphologie des Bleioxyds 3

Experimenteller Teil ... 13

I. Röntgenographische Untersuchungen 13

II. Versuche über PbO - Bildung bei thermischer Zersetzung von Verbindungen 17

A. Entwässerung von Bleioxydhydrat 17

1. Frühere Ergebnisse 17

2. Eigene Versuche 21

Präparate 21

Zersetzungsversuche 25

B. Zersetzung von Bleikarbonaten 31

Ausgangsmaterialien 31

Zersetzungsversuche 37

C. Zersetzungsvorgänge in basischen Halogensalzen 44

Präparate 44

Die Zersetzung der basischen Salze ... 51

III. Zusammenfassung 57

Literaturverzeichnis 58

Röntgendiagramme 59

Theoretischer Teil.

I. Einleitung.

Im hiesigen Institut ist die Frage des Auftretens verschiedener Bildungsformen bei der gleichen Stoffart und die damit verbundene verschiedener Wirkungsformen einer solchen an vielen Substanzen und nach mannigfachen Richtungen studiert worden, denn abgesehen von dem grundsätzlich komplexen Charakter der Erscheinungen, um die es sich im Einzelfalle handelt, ist das allgemeine Problem sehr vielseitig.

Hierbei wurde auch das Bleioxyd mehrfach in den Untersuchungsbereich gezogen und über eine Anzahl von Versuchen und gewisse Zusammenhänge, die sich aus ihnen zu ergeben schienen, ist in mehreren Publikationen berichtet worden[1)].

Solche Zusammenhänge sind auch bei alten und neueren technischen Verwendungen von Bleioxyd stets aufgefallen und berücksichtigt worden. Als Handelsformen des Bleioxyds werden nicht nur kristallisierte "Bleiglätte" und amorpher "Massicot", die auf verschiedenen Wegen entstehen und sowohl abweichende äussere Eigenschaften als auch vielfach anderes chemisches Verhalten zeigen, streng unterschieden, sondern auch innerhalb dieser Formen noch Unterarten mit besondern Namen belegt und verschieden bewertet. So ist, um nur einige Beispiele anzuführen, kristallin aus dem Schmelzfluss erstarrte"Schuppenglätte"

zur Herstellung von Mennige unbrauchbar; nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Oxydation von Blei im Flammofen erzeugtes Oxyd dafür weniger geeignet als "Nitritglätte", die bei der Reduktion von Salpeter durch Blei als Nebenprodukt entsteht und es wird ausdrücklich festgestellt, dass dabei die "Feinheit" des Materials nicht die ihr gewöhnlich zugeschriebene Rolle spielt, sondern die Herkunft, - m.a.W. die Bildungsform[2]. - Dasselbe gilt für die Verwendung von Bleioxyd zur Herstellung der in der Isolatorentechnik wichtig gewordenen Bleiglätte-Glycerinkitte[3], sowie der Bleioxydpasten, die bei der Fabrikation von Masseplatten für Akkumulatoren Verwendung finden. - Ebenso erfordern die verschiedenartigen Bleiweissprozesse, die von Oxyd ausgehen, - (angefangen mit dem von Thénard und dem sogenannten englischen Schnellverfahren bis zur neueren Modifikation dieses Typs, (Mild, Goldschmidt)[4]- Glätte- oder Massicotformen von verschiedener Beschaffenheit, die ihnen durch die Reaktionen ihrer Erzeugung aufgeprägt werden muss. - Da es sich hier z. T. um Fabrikationszweige von grossem Ausmasse handelt, gewinnen die im Folgenden berührten Fragen auch unter technologischen Gesichtspunkten erhebliche Bedeutung.

II. Allgemeines zur Chemie und Morphologie des Bleioxyds.

Nach den gebräuchlichen Kategorien der chemischen Kennzeichnung ist das Bleioxyd verhältnismässig rasch beschrieben. Die wasserfreie Verbindung PbO wird leicht erhalten, ihre Einheitlichkeit und die Uebereinstimmung der analytischen Zusammensetzung auf verschiedenen Wegen dargestellter Produkte unschwer sichergestellt. Dass das Oxyd in zwei polymorphen Modifikationen auftritt, die unmittelbar durch ihre Farbverschiedenheit als PbO_{rot} und PbO_{gelb} unterschieden werden können, wird seit Mitscherlich angenommen. Vielleicht kann in der Tatsache einer solchen Polymorphie nach sonstigen Erfahrungen über Zusammenhänge zwischen Stoffnatur und Polymorphie bereits ein Ausfluss der allgemein chemischen Natur gesehen werden, die sich in dem schwach amphoteren, immerhin überwiegend basischen Charakter des Oxyds ausprägt, womit wohl auch die geringe, wenn auch deutliche Löslichkeit als Hydroxyd und die Fähigkeit, sich wasserfrei aus Lösung abzuscheiden, in Beziehung gebracht werden kann. Ebenso geht damit wahrscheinlich die nicht unerhebliche Neigung zur Komplexbildung parallel, für welche die Beteiligung des Oxyds oder Hydroxyds am Aufbau zahlreicher definierter - kristallisierter und selbst löslicher - basischer Salze bezeichnend ist.- Als festes Hydrat existiert wahrscheinlich nur eine kristallisierte Verbindung, doch sind die Verhältnisse hier noch nicht völlig geklärt.

Die chemische Eigenart des Bleioxyds erscheint hiernach im Prinzip einfach und übersichtlich und bietet doch zugleich Möglichkeiten, sich eine Vermannigfaltigung in der Beschaffenheit der Körper und in deren Verhalten

bei Reaktionen, wie sie in der Einleitung angedeutet wurde, auf ihrer Grundlage vorzustellen. Der Versuch, die tatsächlich beobachteten Verschiedenheiten allein aus den allgemein chemischen Beziehungen herzuleiten (was in früherer Zeit gelegentlich unternommen wurde), würde allerdings wenig Erfolg haben. Die ins Auge gefassten Erscheinungen werden von den Besonderheiten der Festkörperchemie und topochemischer Prozessabläufe beherrscht. Mit ihnen müssen daher die sonstigen chemischen Tatsachen und Anschauungen in Verbindung gesetzt werden, wenn das Wesentliche erfasst werden soll.

Nach der heutigen Lehre von den Kristallen sind diese als chemische Verbindungen aufzufassen. Für die Betrachtungsweise liegt daher die Stoffart PbO in den festen Körpern $[PbO_r]$ und $[PbO_g]$ gradeso in verschiedenen chemischen Bindungszuständen, bezw. verschiedener Reaktionsbereitschaft vor, wie etwa in einem festen Hydrat oder basischen Salz, für welche dies schon nach molekularchemischer Auffassung der Fall ist.

Rotes Oxyd: Nach Levi und Natta[5] ist die rote Modifikation tetragonal und isomorph mit SnO. Die Struktur wurde durch Laueaufnahmen bestimmt, wobei ein Material zur Verwendung kam, welches durch langsames Auskristallisieren einer Lösung von Bleioxydhydrat in geschmolzener Pottasche gewonnen werden konnte.

Das Gitter ist aufzufassen als ein tetragonal verzerrtes vom Steinsalztyp, in dem 1 Pb-Atom oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben ist. In der Elementarzelle befinden sich 6 PbO-Moleküle, wobei für

$$\text{Pb} \quad \begin{matrix}(0\ \tfrac{1}{2}\ u)\\(\tfrac{1}{2}\ 0\ u)\end{matrix} \quad \text{für} \quad \text{O} \quad \begin{matrix}(0\ \tfrac{1}{2}\ v)\\(\tfrac{1}{2}\ 0\ v)\end{matrix} \quad v = 0{,}48$$

$$a = 3{,}98\ \text{Å}$$
$$c = 5{,}01\ \text{Å}$$

als Atomlagen in Betracht kommen.

Nach Dickinson und Friauf[6] wurde die Struktur von PbO_{rot} durch Laueaufnahmen festgelegt und als tetragonal erkannt. Ein zur Untersuchung dienliches Material konnte durch Abkühlen einer Schmelze von 1 Teil Bleioxydhydrat in 5 Teilen KOH gewonnen werden.

In der Elementarzelle sind 2 Moleküle PbO mit den Atomlagen für

$$\text{Pb} \quad \begin{matrix}(0\ \tfrac{1}{2}\ u)\\(\tfrac{1}{2}\ 0\ u)\end{matrix} \quad \text{für} \quad \text{O} \quad \begin{matrix}(0\ 0\ 0)\\(\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0)\end{matrix} \quad u = 0{,}24$$

was einem Schichtengitter entsprechen würde, in dem 1 O-Atom jeweils von 4 Pb-Atomen tetraedrisch umgeben ist.

In beiden diskutierten Fällen stimmen die Punktlagen der Pb-Atome überein, während sich für die Anordnung der O-Atome Differenzen ergeben. Der Vorschlag von Levi ist aber nach Laves[7] vorzuziehen, da er die beobachtete Spaltbarkeit des roten Oxyds parallel der c-Achse befriedigend erklärt. Diese Anordnung entspricht zudem dem Einbau des Sauerstoffs in andern analogen AB-Verbindungen.

Gelbes Oxyd: Ueber diese Modifikation liegt eine Strukturbestimmung von Halla und Pawlek[8] vor. Das dabei verwendete Material stammte aus einer Sammlung, da durch Auskristallisieren von PbO_{gelb} aus einer Lösung von Oxydhydrat in KOH nur kleine Individuen erhalten wurden. Beim langsamen Abkühlen entstand ein Gemisch beider Formen,

dessen Diagramm weder der einen noch der andern eindeutig zugeordnet werden konnte. Für die Aufnahmen durfte das gelbe Oxyd nicht gepulvert werden, da eine Umwandlung in die rote Modifikation zu befürchten war; das unzerriebene Material zeigte das Bild einer Walztextur mit der Basis als Gleitebene.

Auf Grund von Drehkristall- und Schwenkaufnahmen wurde eine rhombische Raumgruppe mit basisflächenzentrierter Translationsgruppe diskutiert. Der Kristall besteht aus einem Molekülgitter mit Doppelmolekeln Pb_2O_2; der Elementarkörper enthält 4 PbO.

$a = 5{,}50$ Å
$b = 4{,}68$ Å Raumgruppe wahrscheinlich v_h^{19}
$c = 5{,}88$ Å

Für die <u>thermodynamischen</u> Beziehungen zwischen beiden Modifikationen wird auf Grund einer Arbeit von Jäger und Germs[9] <u>Enantiotropie</u> mit einem U.Pkt. bei 587° angenommen, obwohl gegen die Stichhaltigkeit der Versuchsdaten, nach denen dies geschieht, Einwände erhoben werden können. Wenn ein U.Pkt. existiert, so liegt er jedenfalls so hoch, dass die Erscheinungen, auf die wir vornehmlich unser Augenmerk gerichtet haben, nicht in das Gebiet der Umkehr des Stabilitätsverhältnisses führen. Für unsere Beobachtungsbedingungen ist $[PbO_r]$ gegenüber $[PbO_g]$ die stabile Form und eine Umwandlung nur in einer Richtung möglich, so dass sich nichts ändern würde, wenn tatsächlich nur <u>Monotropie</u> besteht.

Da nun aber beide Formen sich im tiefen Temperaturgebiet bilden - selbst aus wässeriger Lösung und sogar gleichzeitig - und, einmal isoliert, anscheinend unbe-

grenzt halten können, tritt die Frage der thermodynamischen Stabilität überhaupt zurück vor derjenigen nach den Bildungs- und Haltbarkeitsbedingungen.

Die letztere erhält ihre besondere chemische Bedeutung durch den Umstand, dass bestimmte Reaktionen den Entstehungsvorgang auf die eine oder andere Form lenken, so dass unter gleichen äussern Bedingungen durch Wahl des Bildungsprozesses PbO_r oder PbO_g erhalten werden kann. Die Grundlage hierfür ist offenbar, dass durch den speziellen Reaktionsweg der Vorgang entweder auf der energetisch höhern Stufe festgehalten oder zum stabilen Zustand geführt, bezw. Widerstände gegen die Erreichung des letztern beseitigt werden, sofern man es zunächst als normal betrachtet, dass gemäss der Stufenregel immer zuerst die unbeständigere Form auftritt.

Mit diesen Verhältnissen hat sich vor längerer Zeit eine Untersuchung von V. Kohlschütter und Roesti[1] befasst, die durch Versuche von F. Bosshardt[10] vervollständigt und erweitert wurde. Die experimentellen Resultate wurden damals unter folgenden gemeinsamen Gesichtspunkt gebracht:

Das Oxyd tritt in der gelben Form auf, wenn es sich unmittelbar aus molekularer Lösung bildet; als Parallelvorgang hierzu kann die Bildung gelben Oxyds bei der Oxydation von Bleidampf (oder der Verdichtung von Oxyddampf) betrachtet werden. - Dem gegenüber entsteht das rote Oxyd bei Reaktionen, an denen Wasser beteiligt ist über ein Hydrat, also aus einer festen Verbindung. Wenn aber das Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur in PbO übergehen soll, müssen noch besondere Bedingungen erfüllt sein;

zu erkennbaren Kristallen entwickeltes Hydrat wandelt sich nicht um, sondern nur disperses Material von einem bestimmten Zerteilungszustande, wobei eine gewisse räumliche Zusammendrängung mindestens förderlich zu sein scheint. Es ist also bei diesen Vorgängen ein ausgesprochen topochemischer Faktor beteiligt. - Die Entstehung von PbO_r bei der thermischen Spaltung von Hydrat und Karbonat lässt sich hier unter denselben Gesichtspunkt stellen, wenn man annimmt, dass beim Zusammenbruch des Gitters der festen Substanz die Oxydmolekel infolge ihrer Nahestellung leichter den Zustand , den sonst die Oxydbildung über das Hydrat veranlasst, aufsuchen, als sich zum Elementarkörper von PbO_g ordnen, der bei der Ausscheidung aus Lösung oder Dampf bevorzugt wird. - Die topochemischen Bedingungen der Reaktion haben also die Wirkung, dass eine mögliche und sonst leicht und hartnäckig festgehaltene Zwischenstufe überschlagen wird.

Auf diese Darstellung der Verhältnisse ist in der Folgezeit mehrfach von anderer Seite Bezug genommen worden.[11) 12) 13)] Dabei wurden die einzelnen Beobachtungen, auf die sie sich stützte, teils ausdrücklich bestätigt (Hüttig), teils nicht unbedingt zutreffend gefunden (Le Blanc-Eberius), einige sogar auf Grund von Versuchen unter andersartigen Voraussetzungen in Zweifel gezogen (E. Müller).

Da dem bearbeiteten Spezialfall eine weitergehende Bedeutung als allgemein verwertbares Beispiel zugeschrieben wurde, schien es wichtig, auf den Gegenstand zurückzukommen, um die Unstimmigkeiten aufzuklären und das

Erfahrungsmaterial auch sonst zu ergänzen. Im Hinblick hierauf sei bezügl. der frühern Versuche, soweit sie sich auf die Bildung von PbO_r bezw. PbO_g bezogen, folgendes bemerkt:

Für die Feststellung, ob im gegebenen Falle die eine oder die andere Modifikation entsteht, wurde, wie auch von andern Forschern, hauptsächlich die Farbe der Produkte als Kriterium benutzt. Da sich diese aber in ziemlich weiten Grenzen abstuft, kann in der Tat die Entscheidung unsicher werden, insbesondere wird ein etwaiger Gehalt an Gelb im Rot unter Umständen nicht erkannt, wenn die mikroskopische Differenzierung versagt. Da auch eine chemisch-analytische Unterscheidung in der Hauptsache nur auf geringen Unterschieden der Löslichkeit oder Reaktionsfähigkeit beruht, bleibt allein die Prüfung auf die Gitterart massgebend.

Bei den Versuchen über die Bildungsbedingungen für PbO_r bezw. PbO_g wurde der Nachdruck auf die Abhängigkeit von der Art der Bildungsreaktion gelegt und absichtlich unter möglichst einfachen und zwangsfreien Bedingungen gearbeitet, nicht nur höhere Temperaturen nach Möglichkeit vermieden, sondern auch besonders aktive Reagenzien und konzentrierte Lösungssysteme (z. B. die Anwendung von Alkalilaugen, wie sie E. Müller benutzt hat) nur vergleichsweise herangezogen. Es sollten auf diese Weise die Bildungsvorgänge von event. nachträglichen Umwandlungsvorgängen getrennt gehalten werden, die in Anbetracht des Stabilitätsverhältnisses PbO_r/PbO_g zu erwarten waren.

Uebergänge einer Gitterart in eine andere sind extrem topochemische Reaktionen[14]. Die Bedingungen und der Verlauf der Umwandlung von $PbO_g \rightarrow PbO_r$ und umgekehrt bilden daher unter chemischen Gesichtspunkten eine Frage für sich.

Der Tatbestand ist folgender:

(1). PbO_r geht erfahrungsgemäss in PbO_g beim Erhitzen auf ca 600° über. Durch Erwärmen mit konzentrierteren Laugen und andern Agentien kann unter gewissen Bedingungen rotes Oxyd in gelbes verwandelt werden, aber der Vorgang führt dann ganz offensichtlich über die Lösung. Jedenfalls sind zur Umwandlung $PbO_r \rightarrow PbO_g$ energische Eingriffe einer Art nötig, die auch bei monotropen Körpern die stabile in die instabile Form überführen. Daher kann dieser Fall für uns ausser Betracht bleiben.

(2). Der entgegengesetzte Vorgang der Umwandlung $PbO_g \rightarrow PbO_r$, der bei gewöhnlicher Temperatur spontan möglich ist, kann auf verschiedene Weise ausgelöst oder beschleunigt werden. Bekannt ist, dass er durch Ritzen und Reiben gelber Kristalle herbeigeführt wird (von Hüttig auf Grund von Versuchen angezweifelt, vergl. jedoch Versuche von Nitschmann: Diagr. 35, 36 und 37). Dass Temperaturerhöhung ihn beschleunigt, ist von vorneherein wahrscheinlich, doch tritt dies wohl nur unter besondern Umständen ein. Wir selbst haben an zahlreichen trockenen Präparaten in Beobachtungszeiten, die sich über mehr als 10 Jahre erstrecken, in keinem Falle - weder an Farbänderungen, noch mikroskopisch noch röntgenographisch -

eine freiwillige Umwandlung von Gelb nach Rot konstatieren können, während neuerdings Le Blanc und Eberius angeben, eine solche an einem feinteiligen Material (PbO_{CO_3}) bereits in mehreren Wochen bei gewöhnlicher Temperatur röntgenographisch festgestellt zu haben. Auch an gelben Oxyden verschiedener Art, die unter Wasser eingeschmolzen viele Jahre aufbewahrt waren, liess sich keine Veränderung bemerken. Dagegen ist eine Umbildung in Verbindung mit chemischen Reaktionen von uns und andern vielfach festgestellt worden. Besonders findet sie schon unter schwach alkalischen Flüssigkeiten langsam statt und kann durch Temperaturerhöhung und Steigerung der Alkalikonzentration sehr beschleunigt werden, aber auch sie schliesst dann eine Zwischenreaktion ein.

Wie weit und unter welchen Umständen Licht umwandelnd wirkt, ist noch nicht klargestellt. Oberflächliche Rotfärbung gelber Produkte tritt an feinteiligen trockenen Präparaten schon im zerstreuten Tageslicht ein, der Effekt beruht auf einer Oxydation, die aber zweifellos noch an Zusatzbedingungen geknüpft ist.

Bedingungen, bei denen die Umwandlung gelb → rot vor sich gehen kann, müssen natürlich berücksichtigt werden, wenn die Entstehung der einen oder andern Form in Abhängigkeit von Bildungsreaktionen verfolgt werden soll.

Die erste Aufgabe, die sich für die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Bildungsform und Bildungsreaktion ergibt, lässt sich nunmehr genauer präzisieren, als es oben geschah.

Es musste festgestellt werden, ob alle erhaltenen Produkte nur zwei verschiedenen Gitterstrukturen entsprechen oder nicht vielleicht innerhalb PbO_r und PbO_g noch weitere kristallochemisch definierte Verbindungen die substanzielle Grundlage bestimmter Formen bilden. Gewisse Anzeichen liessen es auch möglich erscheinen, dass geringe Gitterverschiedenheiten (Dehnungen oder drgl.) bei allgemeiner Zugehörigkeit zum einen oder andern Gittertyp eine Rolle spielen.

Für die Prüfung der Verhältnisse in dieser Richtung war eine röntgenographische Durchmusterung der typischen Objekte nötig, wofür angesichts der Beschaffenheit der Produkte nur die Aufnahme von Pulverdiagrammen nach der Methode von Debye-Scherrer in Frage kam.

Da andererseits bei den Mittelgliedern der Reihe nach der Farbe, speziell bei höher dispersen Produkten, nicht mit Sicherheit zu entscheiden ist, ob wirklich nur PbO_r oder PbO_g vorliegt, sollte sich zugleich ergeben, wie weit die Farbe ein brauchbares bezw. hinreichendes Merkmal für die Zuordnung zu einer bestimmten Modifikation ist.

Diese röntgenographischen Ermittlungen wurden erstens an Präparaten vorgenommen, die vor längerer Zeit bei Untersuchungen über die Abhängigkeit der Form von den Bildungsbedingungen und das Verhalten der Bildungsformen gedient hatten, und stellen so auch die damaligen Ergebnisse an einigen wichtigen und strittigen Punkten auf eine sicherere Basis. - Zweitens begleiteten sie neue Versuche über die Entstehungsbedingungen best. Formen, mit denen u.U. auch Abweichungen von Beobachtungen anderer aufgeklärt werden sollten.

Experimenteller Teil.

I. Röntgenographische Untersuchungen.

Für die einheitliche Vergleichung der verschiedenen Bleioxydkörper kam ausschliesslich die Methode nach Debye-Scherrer in Betracht, da der grösste Teil der Produkte nur in feinteiliger Form, bezw. kleinen Kristallen, zu erhalten war.

Verwendet wurde Cu K_α -Strahlung

Durchmesser der Kamera: 57,3 mm

Belichtungszeit durchschnittl: 1 Stunde.

Die Substanzen wurden in Markröhrchen gefüllt, (Durchm. ca 0,5 mm) die Filme möglichst exakt vermessen und nach Abzug der Stäbchendicke in üblicher Weise aufgezeichnet, indem die geschätzten Intensitäten in der Ordinate zum Ausdruck gebracht wurden. Die Zahlen der Abszisse bedeuten den Abstand zweier identischer Linien.

Sämtliche Röntgenogramme sind zu einem Katalog zusammengefasst (vergl. Anlage I), auf dessen Nummern bei der Besprechung der einzelnen Objekte zurückgegriffen wird und der auch bei sonstigen Diskussionen über die Produkte bestimmter Reaktionen als Unterlage für die Beurteilung dienen kann. Dem Verzeichnis wurden einige Aufnahmen beigefügt, die schon früher von Dr. Nitschmann gemacht wurden.

Als allgemeines Resultat meiner röntgenographischen Ermittlungen sollen folgende Tatsachen hervorgehoben werden:

1). Alle Substanzen, die von mir untersucht wurden, gaben ausgesprochene Gittereffekte; amorphen Körpern bin ich nie begegnet.

2). Es wurden nur 3 verschiedene Gittertypen angetroffen, nämlich die Gitter: $[PbO_r]$, $[PbO_g]$ und $[2\ PbO \cdot H_2O]$

3). Deutliche Verschiebungen der Linien innerhalb der Gitter traten bei unserer Untersuchungsmethode nirgends hervor; in bestimmten Präparaten wurden höchstens Ueberlagerungen von zweien der 3 Gitter mit verschiedener Intensität der Linien beobachtet.

Dieses Ergebnis deckt sich mit demjenigen der Untersuchung von Hüttig und Steiner.

4). Für Produkte mit dem Gitter $[PbO_g]$ ist die Farbe "gelb" ein ausreichendes Erkennungsmittel, wenn auch Abstufungen in ihr bestehen. Gelblichfärbung ist auch i. allg. ein genügendes Merkmal für das Vorhandensein von $[PbO_g]$ in Präparaten des Hydrates (und der Karbonate). Ebenso wird selbst ein kleiner Gehalt an $[PbO_r]$ durch die Farbe nicht nur in Hydrat, sondern auch in gelben Oxyden meist ohne weiteres erkannt. "Rote" Produkte dagegen verraten einen kleinen Gehalt an Hydrat oder PbO_g nicht mit gleicher Sicherheit durch ihren Farbton; hier entscheidet nur das Röntgenogramm.

5). Sowohl bei Produkten, die ein einheitliches Spektrum von $[PbO_r]$, als auch bei solchen, die nur $[PbO_g]$

zeigen, können graue Farbtöne auftreten, die von grünlich bis dunkelgrau gehen. Es hat den Anschein, dass dies durch einen optischen Effekt verursacht wird, der darauf beruht, dass rotes und gelbes Material nicht unmittelbar vom Licht getroffen wird, sondern unter mehr oder weniger dünnen Schichten einer durchsichtigen Substanz von anderer Brechung liegt. Infolgedessen beobachtet man die Graufärbung bei unvollständiger Zersetzung von farblosem Hydrat und Karbonat an Oxyd, das nach dem Röntgenogramm PbO_r ist, sowie bei gelben kristallinen Produkten aus Lösung, die möglicherweise eine dünne Deckschicht von Hydrat oder Karbonat tragen. Auch unter dünnen Schichten von gelbem Oxyd auf roten Pseudomorphosen haben wir den grauen Ton beobachtet.

Als eine Einzelheit, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird, die aber wichtig auch schon für die sachgemässe Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen war, sei das Resultat der Aufnahmen Nr. 35, Nr. 36 und Nr. 37 hervorgehoben. Die Diagramme, welche das Spektrum von rotem Oxyd zeigen, beziehen sich auf ursprünglich nach Farbe und Röntgenogramm gelbe Oxydpräparate, die längere Zeit in der Achatschale zerrieben wurden. Sie beweisen also, dass durch eine solche Behandlung die Umwandlung $PbO_g \rightarrow PbO_r$ erreicht wird. - Die Tatsache, dass gelbes Bleioxyd sich beim Reiben rötlich färbt, und z. B. auf grössern Kristallen schon ein Ritzstrich sich rot abzeichnet, ist lange bekannt. Der Effekt wurde von Ruer[15] im Sinne Tammann'scher Anschauungen als Folge der

Rekristallisation durch Gleitflächenverschiebung deformierter Kristallteile gedeutet. Hüttig, der die Farbenänderung ebenfalls beobachtete, fand in den Debyeogrammen zerriebener Präparate keine Linien von PbO_r, sondern nur eine allgemeine Verbreiterung aller Linien von PbO_g. Infolgedessen neigt er zu der Annahme, dass ein solches Präparat einen ersten Schritt in der Umbildung der gelben zur roten Modifikation darstelle.

Die oben erwähnten Versuche widerlegen nicht die Annahme, dass eine solche Zwischenstufe existiert, zeigen aber jedenfalls, dass unter den genannten Bedingungen die völlige Umwandlung in rot möglich ist. Bei der röntgenographischen Prüfung auf gelbes Oxyd dürfen daher die Präparate nicht durch eine kräftige mechanische Zerkleinerung vorbereitet, höchstens vorsichtig zerdrückt, womöglich aber nur unmittelbar benützt werden, so wie sie aus den Bildungsreaktionen hervorgehen.

II. Versuche über PbO-Bildung bei thermischer Zersetzung von Verbindungen.

A. Entwässerung von Bleioxydhydrat.

Unter den Reaktionen, die zu PbO_r oder PbO_g führen können, bot die Wasserabspaltung aus dem Hydrat besonderes Interesse, weil für sie 1). in den experimentellen Angaben verschiedener Beobachter gewisse Widersprüche bestehen, 2). die beobachteten Erscheinungen verschieden gedeutet worden sind.

1. Frühere Ergebnisse.

1). V. Kohlschütter und Roesti hatten festgestellt, dass aus Bleiacetat mit Barytlauge nach Pleissner gefälltes Hydrat schon bei 110° leicht und vollständig gespalten wird, und zwar - nach der Farbe beurteilt - unter Bildung von PbO_r, das in vollkommenen Pseudomorphosen nach dem Ausgangsmaterial auftritt. Sie brachten diesen Befund in Parallele zu der Beobachtung, dass immer, wenn rotes Oxyd aus Lösung entstand, dies nachweisbar über primär gebildetes Hydrat vor sich ging und sahen das Gemeinsame beider Bildungsweisen in dem topochemischen Moment, das in der lokalisierten Umwandlung Hydrat → Oxyd liegt und die Ueberschlagung der gelben Stufe befördern sollte.

2). Glasstone, der von der Anschauung ausging, dass "rotes" und "gelbes" Oxyd nur verschiedenen Zer-

teilungszuständen derselben Substanz entsprächen und der Farbunterschied rein optisch aus jenen zu erklären sei, hatte gefunden, dass grosse Hydratkristalle PbO_g, kleine PbO_r liefern, und nahm dies als entscheidenden Beweis für seine Annahme. Durch Versuche F. Bosshardt's[10)16)] konnte dem gegenüber nachgewiesen werden, dass bei langsamer Zersetzung grosser Kristalle in der Tat u. U. zum Teil PbO_g in Gestalt gelber Flecke auf im Uebrigen roten Pseudomorphosen erhalten wird. Als Ursache der Erscheinung wurde betrachtet, dass abgespaltenes Wasser einen Teil des Oxyds löst, der unter Verdunstung des Lösungsmittels als PbO auskristallisiert. Hierfür sprach, dass bei Erhitzung im Vakuum oder im indifferenten Gasstrom an denselben Kristallen keine Gelbfärbung beobachtet wurde, weil das Wasser dann leichter entweicht, wie das bei kleinen Kristallen von vorneherein der Fall ist. Immerhin war anzunehmen, dass auch bei solchen anfangs teilweise Bildung von PbO_g im Innern des sich zersetzenden Kristalls stattfindet, so dass gelbes Oxyd, innig gemischt mit rotem, im dispersen Endprodukt vorhanden sein kann, was schon damals röntgenographisch bewiesen wurde. Anderseits hat Bosshardt festgestellt, dass das Hydrat, wenn es im geschlossenen Rohr, in das zugleich etwas Wasser eingebracht wurde, auf 150° erhitzt wurde, in rein gelbes Oxyd übergeht, Wasserdampf von hohem Druck also zwar nicht die Spaltung, aber die Umwandlung zu PbO_r unterdrückt.

3). Neuerdings haben Hüttig und Steiner[12] unter Verwendung einer grossen Zahl verschieden hergestellter Präparate den isobaren Abbau des Hydrats (bei p_{H_2O}=10 mm) eingehend verfolgt und röntgenographisch kontrolliert.

Sie fanden dabei zunächst, dass im Gegensatz zu sonstigen analytischen Angaben nur ein Hydrat, $PbO \cdot 0{,}5\ H_2O$ existiert und Abweichungen von dieser Zusammensetzung mit höhern Wasserwerten auf Feuchtigkeitsgehalt, - mit niedrigeren auf teilweiser Oxydbildung beruhen, und Präparate der letzteren Art mögen tatsächlich häufig bei frühern Analysen benützt worden sein.

H_2O über 0,5 Mol/1 Mol PbO wird rasch und leicht entfernt, die letzten 0,5 Mol benötigen bei isobarer Entwässerung erhebliche Temperatursteigerung. Der Entzug erfolgt dann in einer Art, wie sie sonst bei zeolithischer Bindung beobachtet wird, d. h. Wasser tritt nicht vollständig bei bestimmter Temperatur, - im Diagramm einer scharfen Stufe in der Zusammensetzung des Bodenkörpers entsprechend, - sondern mit steigender Temperatur stetig fortschreitend aus.

Hinsichtlich der Form, in der PbO bei der isobaren Entwässerung zurückbleibt, geben Hüttig und Steiner an, dass sich bei Abgabe kleinerer Wassermengen, also bei niedrigerer Temperatur, gelbes, über 100° rotes Oxyd bildet. Am Schluss erhält man daher stets Gemische von PbO_g und PbO_r, von denen ersteres bei tieferer Temperatur, letzteres bei höherer entstanden ist.

4).Vor Kurzem sind Le Blanc und Eberius[13] bei Untersuchungen über die Sauerstoffaufnahme durch verschiedene Bleioxyde auf die Frage, in welcher Form PbO u. a. bei der Entwässerung von Hydrat entsteht, geführt worden. Sie geben an, dass PbO_r durch thermische Zersetzung von Oxydhydrat im Vakuum gewonnen wird, das man durch Zugabe von Bleiacetatlösung zu Natronlauge, Barytwasser oder Ammoniak (nach Pleissner) erhält, dass dagegen ein in etwas anderer Arbeitsweise (nach E. Müller) gefälltes Produkt unter gleichen Bedingungen PbO_g liefert. Beide Oxydhydrate waren anscheinend identisch und lieferten auch die gleichen Röntgenogramme, unterschieden sich aber durch Grösse und Gestalt der Kristalle und durch ihre Zersetzungstemperaturen. Die beiden Hydratpräparate, die verschiedene Oxyde geben, werden rein empirisch als zwei Modifikationen mit verschiedenen Eigenschaften, jedoch gleichem Feinbau betrachtet; daraus erfolgt der unterschiedliche Verlauf der Zersetzungsreaktion.

Die kurze Zusammenstellung von Erörterungen über die Behandlung der thermischen Spaltung von Bleioxydhydrat in neuern Arbeiten zeigt zur Genüge, dass diese chemisch sozusagen einfachste Bildungsreaktion für PbO in Wirklichkeit verwickelteren Verhältnissen unterliegt, als zu erwarten ist.

2. Eigene Versuche.

Präparate.

Für unsere Versuche haben wir die folgenden Präparate verwendet, um zugleich den Anschluss an die im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Beobachtungen zu finden.

a) Oxydhydrat nach E. Müller[11].

35 gr Bleiacetat in 300 ccm Wasser lässt man im Verlauf einer Stunde unter dauerndem Rühren zu einer Lösung von 8 gr NaOH in 100 ccm Wasser bei Zimmertemperatur tropfen. Der schwere weisse Niederschlag wird nach einiger Zeit durch Dekantieren mit Wasser gewaschen, dann im Filtertiegel rasch abgesaugt und mit Alkohol getrocknet. Die Aufbewahrung geschah im Vakuumexsikkator über $CaCl_2$ und KOH. Bei der Fällung des Oxydhydrates musste durch einen Stickstoffstrom die Einwirkung von CO_2 nach Möglichkeit ausgeschaltet werden. Das verwendete dest. Wasser wurde ausgekocht und unter Durchleiten von H_2 abgekühlt. Qualitativ war kein CO_2 im Produkt nachzuweisen. Unter dem Mikroskop war selbst bei starker Vergrösserung keine bestimmte Kristallform wahrnehmbar; man sah nur winzige rundliche Teilchen; in Masse sah das Präparat rein weiss aus.

Die analytische Bestimmung wurde so vorgenommen, dass die Substanz im Porzellantiegel vorsichtig entwässert wurde; unter langsamer Temperatursteigerung wird dann das Oxyd bis zum Schmelzen erhitzt und rasch wieder abgekühlt, damit eine merkliche Aufnahme von O_2 nicht erfolgen kann.

	Gef.	Ber. für $2PbO\ H_2O$
PbO	96,66 %	96,12 %
H_2O	3,34 %	3,88 %

Nach lägerm Aufbewahren im Exsikkator zeigte das Oxydhydrat einen Stich ins Gelbliche und begann Wasser zu verlieren. Der gefundene %-Gehalt entspricht einer Zusammensetzung von $2PbO \cdot 0,86H_2O$.

b) Oxydhydrat nach Hüttig und Steiner.[12)]

Eine Lösung von 185 gr Bleiacetat in 1000 ccm Wasser wird in einem Guss zu 1000 ccm 14n Ammoniak von 0^o gegeben. Die Fällung von Oxydhydrat wird wie oben behandelt. Das Ammoniak musste vor der Verwendung sorgfältig von Kohlensäure befreit werden, was durch Schütteln mit frisch gelöschtem Kalk geschah.

Das mikroskopische Bild zeigt charakteristische kreuzförmige Kristalle, die auf den ersten Blick an Staurolithzwillinge mahnen, aber offenbar nach einem komplizierteren Gesetz gebaut sind. U. U. sieht man nämlich noch ein drittes Individuum, das senkrecht mit den beiden andern verwachsen ist, auch sind die Arme des Kreuzes noch weiter unterteilt und der Kreuzungspunkt wird meist von einem selbstständigen Individuum gebildet.

Die analytische Zusammensetzung entspricht annähernd dem oben gefundenen Oxydhydrat; auch hier beginnt nach längerm Aufbewahren die H_2O-Abgabe unter Gelbfärbung.

	Gef.	Ber. für $2PbO\ H_2O$
PbO	96,57 %	96,12 %
H_2O	3,43 %	3,88 %

Diesen Prozentzahlen entsprechend kommt dem Oxydhydrat die Formel $2PbO \cdot 0{,}88H_2O$ zu.

c) Oxydhydrat durch Fällung von basischem Bleiacetat. (modifizierte Methode nach Bosshardt) 10).

Zur Verwendung gelangte hier an Stelle des normalen ein basisches Bleiacetat, mit dem Bosshardt günstige Resultate bei einer Zusammensetzung von 0,6 n Pb-acetat + 1 PbO erhalten hatte. Von dieser Lösung werden 50 ccm mit 40 ccm Wasser und 20 ccm konz. Ammoniak vermischt. Bei Benutzung dieser Vorschrift zeigte sich aber, dass es häufig zu einer störenden Mitabscheidung von Bleioxyd kommt. Ein für unsere Zwecke geeigneteres Produkt wurde auf folgendem Wege erhalten:

Zu 60 ccm einer käuflichen Bleiessiglösung vom spez. Gew. 1,24 wurden bei Zimmertemperatur 90 ccm Wasser und 150 ccm konz. Ammoniak gegossen. Nach einigen Sekunden tritt eine langsame Abscheidung des Hydrats ein, das z. T. an den Gefässwänden haftet. Bei schwacher Vergrösserung erkennt man unter dem Mikroskop derbe Kristalle von oktaedrischem Habitus, die indessen durch Zwillingsbildung höhere Symmetrie vortäuschen als ihnen zukommt.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $2PbO \cdot H_2O$, Wasserabgabe konnte auch nach 1-jähriger Aufbewahrung im Exsikkator nicht beobachtet werden.

	Gef.	Ber. für $2PbO\ H_2O$
PbO	96,13 %	96,12 %
H_2O	3,87 %	3,88 %

d) Oxydhydrat nach Bosshardt (aufbewahrtes Präp.).

Das Präparat d) war seinerzeit aus der unter c) angegebenen 0,6 n Lösung von normalem Bleiacetat + 1 Aequivalent PbO mit Ammoniak gefällt worden; es bestand aus durchschnittlich ca 0,5 mm grossen, anscheinend rhombibischen oder noch niedriger symmetrischen Kristallen, die in dem jetzt vorliegenden Zustand bei schwacher Vergrösserung z. T. opalartig trübe, z. T. klar und nur oberflächlich durch punktförmige Pusteln aufgerauht erschienen.

Die äussern Formen der Präparate a) bis d) sind auf den Mikrophotographien zu ersehen: Anlage II, Nr 9-12.

Die analytische Zusammensetzung sämtlicher Produkte konnte als praktisch identisch gelten, und entsprach annähernd der Formel $2PbO \cdot H_2O$, die Hüttig und Steiner bei ihren Abbauversuchen als einzig in Betracht kommende gefunden haben.

Alle gaben die gleichen Pulverdiagramme, die auch mit dem von V. Kohlschütter und Scherrer an einem Oxydhydrat nach Pleissner gefundenen Diagramm übereinstimmten.

Es wurde versucht, mit Einzelindividuen aus dem Präparat d) eine Drehkristallaufnahme zu machen, doch liessen sich die Kristalle schlecht orientieren. Eine Debye-Scherrer Aufnahme unter Drehen des mit unzerkleinerten Kristallen gefüllten Röhrchens lieferte ein Diagramm mit Ringen entsprechend den übrigen Präparaten und sehr vielen kleinen Laue-Punkten. Letztere können wegen ihrer Kleinheit nicht von den benutzten Kristallen selbst herrühren, sondern deuten darauf hin, dass diese zu kleinsten Kriställchen unterteilt sind. Das Auftreten der Debye-Ringe zeigt ausserdem, dass in ihnen auch noch unge-

ordnetes disperses Material vorhanden sein muss. Man hat es danach in den sichtbaren Kristallen vermutlich mit teilweise zersetztem Material, vielleicht überhaupt mit Pseudomorphosen nach einem höhern Hydrat zu tun.

Die Bildungsbedingungen und sonstige Verhältnisse des Präparates d) bedürfen sicher noch einer ergänzenden Untersuchung. Im Rahmen meiner Versuche genügt die Feststellung, dass es die Mannigfaltigkeit chemisch identischer Bleioxydkörper um ein weiteres morphologisch-charakteristisches Glied vermehrt.

Zersetzungsversuche.

Die Versuche waren ausser auf die Feststellung, in welcher Modifikation das Bleioxyd bei thermischer Zersetzung entsteht, besonders auch auf die sichtbaren Veränderungen gerichtet, die bei der Wasserabgabe an den Präparaten als Haufwerk und an ihren Einzelindividuen auftreten, d. h. den Verlauf der Kristallreaktionen. Infolgedessen wurde die Erhitzung unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt.

Bosshardt hatte die Zersetzung zunächst an der Luft vorgenommen und gefunden, dass bei vorsichtigem Erwärmen grosse Kristalle hauptsächlich rotes neben gelbem Oxyd gaben, bei raschem Erhitzen vorwiegend gelbes und wenig rotes. Zerriebene grosse und von Haus aus kleine Kristalle lieferten - ebenso wie die kreuzförmigen Aggregate b) - leichter rotes, obwohl bei schneller Zersetzung ebenfalls gelbe Töne auftraten. - Im horizontalen Rohr unter Durchleitung von CO_2-freier Luft oder bei ver-

mindertem Druck wurden die mikrokristallinen Produkte gleichmässig rot, grosse Kristalle zeigten auch hier gelbe Flecke; die Zersetzungstemperatur für letztere lag bei ca 120°. - Mit etwas Wasserdampf im geschlossenen Rohr auf 140°- 150° erhitzt entstand ausschliesslich gelbes Oxyd.

Mikroskopische Ausmessungen an den gleichen Kristallen vor und nach der Erhitzung zeigten, dass praktisch keine Schrumpfung eintritt, die Endprodukte also als kompakt-disperse Pseudomorphosen nach den Ausgangsmaterialien vorlagen.

Wir selbst haben die Zersetzung der Präparate a) - c) teils auf einem mikroskopischen Heiztisch für Schmelzpunktsbestimmungen (Reichert), der genaue Temperaturablesungen gestattet, teils im Hochvakuum beobachtet, wobei die Art der Erhitzung, die Schichthöhe u. a. variert wurden.

Im ersteren Falle wurde das Hydrat auf Objektträgern ausgebreitet; Auflegen eines Deckglases hatte keinen Einfluss auf die Erscheinungen. Scharf definierte Zersetzungspunkte waren nicht festzustellen, da immer einzelne Individuen zunächst unverändert blieben und erst bei höherer Temperatur Wasser abgaben. Die Zersetzungsprodukte bestanden schon der Farbe nach aus Gemischen beider Modifikationen.

Im Vakuum ergaben grössere Individuen rotes Oxyd, Präparate mit mittleren und besonders kleinen Teilkörpern wurden in den Anfangsstadien der Zersetzung gelb.

Am Beisp. des grobkristallinen Hydrats c) konnten die Verhältnisse besonders anschaulich festgestellt werden: Zersetzung an der Luft lieferte ein Gemisch von PbO_r und PbO_g, während im Vakuum nur PbO_r entstand (Diagr. 10 und 11). Nachstehende Tabelle gibt die Natur und Farbe der durch Vakuumzersetzung gewonnen Produkte wieder; der Dispersitätsgrad nimmt von links nach rechts ab und damit auch der aus Farbe und Röntgenogramm geschätzte Gehalt an PbO_g.

Oxydhydrat	a) E. Müller	b) Hüttig	c) Bosshardt
Oxyd Vak.Zers.	PbO_r + PbO_g	PbO_r + (PbO_g)	PbO_r
Farbe	orangegelb 13 ai	hellkarmin 21 cl	dkl.ziegelrot 17 cl
Diagramm	13, 14.	12	10

Für die Bestimmung der Zersetzungspunkte im Vakuum konnte als Indikator die erste Farbänderung benutzt werden, die ziemlich scharf einsetzte. Die Substanz befand sich in einem Schmelzröhrchen, das in ein Paraffinbad tauchte und unmittelbar an die Vakuumapparatur angeschlossen war; unter dauerndem Rühren des Bades wurde langsam erwärmt bis zur erkennbaren Zersetzung, während die Vollmerpumpe in Gang blieb. Der vollständige Abbau nahm ca 2 Stunden in Anspruch, die Endprodukte erschienen unter dem Mikroskop homogen. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, nehmen die Zersetzungstemperaturen in der Reihenfolge a), b), c) entsprechend der Korngrösse der Präparate zu.

Oxydhydrat	a) E.Müller	b) Hüttig	c) Bosshardt
Zers.i.Vak.	106°	111,5°	116,5°
Zers.a.d.Heiztisch	137°- 145°	139°- 146°	144°- 149°

Ueber den Verlauf der Zersetzung wurden Beobachtungen an den Einkristallen bezw. Aggregaten der Präp. b), c) und d) auf dem Heiztisch zu machen gesucht.

Die kreuzförmigen Gebilde von b) liessen nichts Besonderes erkennen. Die isometrischen glatten Kristalle von c) wurden bei langsamem Erwärmen bei ca 140° erst gelb, dann orange und rot, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, bei Steigerung der Temp. rauh und trübe, während die Farbe sich vertiefte. Die Rotfärbung trat an Pyramidenflächen gewöhnlich früher auf als an andern, sonst waren ausgezeichnete Stellen (Ecken und Kanten), an denen die Zersetzung zuerst eingesetzt hätte, nicht zu bemerken.

Die grossen Individuen von d) zeigten in der Nähe von 100° die erste Veränderung, also bei wesentlich tieferer Temp. als die übrigen Präparate; wurden sie zerrieben, musste die Temp. auf 130°- 140° gesteigert werden, ehe sichtbare Zersetzung eintrat.

Die Umwandlung ging an den Kristallen nicht schichtweise vor sich, sondern an vereinzelten Stellen entstanden rote, sich rundlich vergrössernde, aber immer kleinbleibende "Pusteln", die häufig in zentralen Sprüngen aufplatzten. Daneben entwickelten sich grössere gelbe Felder, die graugrün erscheinen konnten und gelegentlich als zusammenhängende Lamellen abblätterten. Mitunter waren sie als mikrokristalline Schicht, manchmal mit strahliger Struktur deutlich erkennbar.

Im Falle des Bleioxydhydrates kommt als Sekundärwirkung abgespaltenen Wassers vor allem eine teilweise und natürlich geringe Auflösung von Oxyd oder Hydrat im Innern oder an der Oberfläche in Betracht. Hierauf haben schon V. Kohlschütter und Scherrer das Auftreten der gelben Flecke an im übrigen roten Oxydpseudomorphosen zurückgeführt, indem angenommen wurde, dass beim Eindunsten einer solchen Lösung auf und in den Kristallen gelbes Oxyd abgeschieden wird, wie es auch sonst beim Eindampfen grösserer Mengen Bleioxydlösung geschieht. Dieses gelbe Oxyd kann sich, seiner zweidimensionalen Ausbildungsart entsprechend, in dünner, aber widerstandsfähiger Schicht wie ein Firnis auf der Oberfläche ablagern und eine unsichtbare Decke bilden, die der unmittelbar aus dem festen Hydrat abgegebene Wasserdampf unter Bildung der roten "Pusteln" durchbricht; ihre Substanz stellt nach unserer Ansicht das unmittelbare Entwässerungsprodukt dar. Es kann aber auch eine sichtbare Kruste von gelbem Oxyd durch "Ueberkriechen" der PbO - Lösung entstehen, unter der auch rote Pusteln grau aussehen.

Was an den grossen Kristallen unmittelbar und getrennt beobachtet werden kann, ist im Prinzip auch für kleine Kristalle (b, c) und besonders disperse Häufungen von solchen (a), wo die Erscheinungen nicht so differenziert sind, anzunehmen, wenn auch mit Verschiebungen im Ausmass der Einzelvorgänge gerechnet werden muss.

Man hat hier ein schönes Beispiel, wie morphologische Beobachtungen Bestandteile eines Vorgangskomplexes aufdecken können, der bei der Durchführung einer einfachen

Reaktion zwangsläufig zustande kommt und als solcher voraussichtlich auch in die physikalisch-chemische Messung des Dehydrationsverlaufes eingeht. Denn der stetige Abfall in der Kurve der isobaren Entwässerung über 100°, der von Hüttig als Andeutung "zeolithischer" Wasserbindung aufgefasst wird, kann wohl ebenso gut mit der Eindunstung einer Lösung von PbO, die zunächst Wasser teilweise festhält, in Zusammenhang gebracht werden.

Das Gesamtergebnis unserer Zersetzungsversuche kann dahin interpretiert werden, dass prinzipielle, experimentelle Widersprüche weder zu den frühern Beobachtungen von Roesti und Bosshardt, noch zu denen von Hüttig und Steiner sowie Le Blanc und Eberius bestehen, insofern zweifellos bei der Reaktion entstehendes oder als Dampf anwesendes Wasser in Abhängigkeit von den topochemischen Bedingungen eine Rolle für die Bildung von PbO_g spielt.

B. Zersetzung von Bleikarbonaten.

V. Kohlschütter und Roesti hatten seinerzeit normales und basisches Karbonat, teils entsprechend einer Vorschrift von Berl und Austerweil in dünner Schicht auf einer Aluminiumplatte ausgebreitet bei 400° an der Luft, teils im Stickstoffstrom bei 450° zersetzt und in beiden Fällen übereinstimmend aussehende Präparate von rotem Oxyd erhalten, von denen das erstere allerdings Spuren von Mennige enthielt. Für eine Vergleichung der morphologischen und chemischen Mannigfaltigkeiten der Bleioxyde war notwendig, die Bildungsbedingungen des Oxyds bei dieser Reaktion genauer zu präzisieren. Das aber führt zurück bis zur Vorgeschichte der verwendeten Karbonate selbst, denn von dieser hängt deren Gestaltung ab und hiervon wiederum die strukturelle Eigenart der oxydischen Zersetzungsprodukte.

Ausgangsmaterialien.

Bei der Wahl der Darstellungsmethoden für basisches und normales Karbonat war das Augenmerk einesteils auf chemische und morphologische Definiertheit, anderenteils auf eine gewisse Unterschiedlichkeit speziell der letztern zu richten.

a). Basisches Karbonat durch Einwirkung von CO_2-haltiger Luft auf metallisches Blei unter H_2O.

Diese Reaktion ist von E. Knudsen[17] genauer studiert worden und konnte nach seinen Angaben durchgeführt werden.

Bleistreifen mit 99,9 % Pb werden mit verdünnter Salpeter- oder Essigsäure angeätzt, sorgfältig abgespült und in Waschflaschen mit dest. Wasser gestellt, die in Serien von 4 Stück hintereinandergeschaltet wurden. Beim langsamem Durchsaugen von Luft tritt bereits nach wenigen Minuten lebhaftes Flimmern auf und nach 2 - 3 Stunden sitzt am Boden eine lockere, seidenglänzende Masse von basischem Karbonat, während sich am Blei festsitzende Kristalle von gelbem PbO bilden. Wird die CO_2-Konzentration in dem durchgeleiteten Luftstrom nur auf 1 % erhöht, so wird die Bleiweissbildung durch Bedeckungspassivierung vollständig verhindert. Eine abpipettierte Probe des Präparates zeigt u. d. Mikroskop dünne, gut ausgebildete 6 - eckige Blättchen, die, obwohl sie dem hexagonalen System angehören, im polarisierten Licht nicht aufhellen, da sie mit ihren Basisflächen auf dem Objektträger liegen.

Nach 2 - tägiger Karbonatisierung wurden die Waschflaschen geleert, der Inhalt mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet: Ausbeute pro Flasche 0,5 - 1 gr.

Die analytische Untersuchung sämtlicher Karbonate wurde so ausgeführt, dass die vakuumtrockenen Präparate im wasser- und kohlensäurefreien Luftstrom bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt wurden. PbO, CO_2 und H_2O wurden nach der für Bleiweiss gebräuchlichen Methode zur Wägung gebracht. Um vom Trocknungsgrad unabhängig zu sein, wurde der jeweils gefundene Wassergehalt von der Einwage abgezogen.

Für das basische Karbonat ergaben sich folgende Werte:

	Gef.	Ber.
PbO	88,52 %	88,38 %
CO_2	11,45 %	11,61 %

Vom basischen kann man zum normalen Karbonat dadurch gelangen, dass die Karbonatisierung ohne Bleistreifen fortgesetzt wird. Die Umwandlung geht aber auffallend langsam vor sich; in einem Versuch war nach einem halben Jahr erst etwa die Hälfte umgesetzt. Auf dem Boden der Waschflasche befanden sich einzelne, grosse und dicke Prismen des rhombischen Cerussits. Auf eine Weiterführung wurde verzichtet.

b). Normales Karbonat durch Fällung.

Da es auf dem beschriebenen, an sich chemisch sehr sauberen Wege, unmöglich war, in kurzer Zeit ein einheitliches normales Karbonat zu erhalten, wurde anfangs nach einer Vorschrift von Centnerszwer, Falk und Awerbuch[18] gearbeitet, wonach das gewünschte Produkt beim Einleiten von CO_2 in Bleiacetatlösung entsteht. Die Ausbeute und Beschaffenheit befriedigten aber nicht; wir schlugen daher den Weg der Fällung mit Ammoniumkarbonat ein.

100 ccm 15 %-ige Bleiacetatlösung wurden allmählich zu 200 ccm 15 %-iger Ammoniumkarbonatlösung bei Zimmertemperatur gegossen. Der schwere weisse Niederschlag wurde gewaschen und bei 120° getrocknet. Unter dem Mikroskop erwies er sich als Aggregat von kleinen, kurzprismatischen Kristallen.

Die Analyse zeigte die Zusammensetzung des normalen Karbonats:

	Gef.	Ber.
PbO	83,47 %	83,53 %
CO_2	16,41 %	16,47 %

c). Hochdisperses basisches Karbonat.

Werden Bleioxyde verschiedener Herkunft unter Wasser der Einwirkung von CO_2 unterworfen, so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit und der morphologische Charakter der dabei entstehenden Produkte in hohem Masse von der Vorgeschichte des Ausgangsmaterials ab. Verwendet man ein grobkörniges Oxyd, wie es etwa handelsübliche Bleiglätte darstellt, so entstehen in langsamer Reaktion und geringer Ausbeute über die Lösung die bereits unter a) erwähnten hexagonalen Blättchen von basischem Karbonat. Aber auch hier tritt durch zu hohe CO_2 - Konzentration leicht Bedeckungspassivierung ein, die dem Fortschritt der Karbonatisierung entgegenwirkt.

Ganz anders verhalten sich Oxyde, deren Einzelteilchen in der Grössenordnung von ca 0,5μ liegen; hier tritt unter Entwicklung einer für dieses Produkt ganz spezifischen Formenfolge eine durchgreifende Einwirkung von Kohlensäure in kurzer Zeit leicht und vollständig ein. Der Bildungsvorgang und die Natur des Reaktionsproduktes ist von H. Hostettler[19] eingehend untersucht worden.

Im Anschluss an diese Arbeit wurde die Reaktion zur präparativen Darstellung von basischem Karbonat gewählt.

Das Ausgangsmaterial war ein hochdisperses gelbes Oxyd, wie es erhalten wird, wenn man Blei unter Luftzutritt verdampft und den Rauch elektrisch niederschlägt[20]. Ein derartiges Oxyd, das unter dem Namen "Tegoglätte" technisch erzeugt wird, wurde uns von der Firma Th. Goldschmidt A.-G. in Essen zur Verfügung gestellt. Die grosse Reinheit und gleichmässige Beschaffenheit des Produktes machten es für unsere Zwecke besonders geeignet.

Die Durchführung der Versuche geschah in der Apparatur von Hostettler, die in der unter [19] erwähnten Arbeit ausführlich beschrieben ist. Zur Verwendung gelangte ein Oxyd mit dem "Schüttgewicht" 0,95, d.h. 10 ccm der trockenen Substanz wogen 9,5 gr. Für die Karbonatisierung wurde 1 gr Oxyd mit 50 ccm Wasser geschüttelt, ins Reaktionsgefäss gegossen und ein CO_2 - Luftgemisch mit 10 % CO_2 langsam durchgeleitet. Augenblicklich zeigte sich ein dünner seideglänzender Niederschlag von basischem Karbonat, der durch Fällung des gelösten PbO mit CO_2 entstand. Kurze Zeit später wirbelten bereits Flocken des Reaktionsproduktes in der Flüssigkeit herum, die bald so zahlreich wurden, dass das Gasgemisch kaum mehr hindurchströmen konnte und das ganze Material den Eindruck einer aufgequollenen Masse machte. Erfahrungsgemäss war das Quellungsvolumen bei Einhaltung der gleichen Bedingungen nach 17 Minuten am grössten. Der Versuch wurde dann abgebrochen, die hellgelbe schleimige Masse abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet.

Das gelbliche Aussehen der karbonatisierten Masse liess auf Vorhandensein von unverändertem Oxyd schliessen, was die Analyse bestätigte.

	Gef.	Ber.
PbO	90,50 %	88,38 %
CO_2	9,43 %	11,61 %

Liess man jedoch die Reaktion unter Beibehalten der oben erwähnten Bedingungen bei 50° vor sich gehen, so resultierte ein nahezu rein weisses Produkt, dessen analytische Zusammensetzung dem basischen Karbonat entspricht.

	Gef.	Ber.
PbO	88,70 %	88,38 %
CO_2	11,22 %	11,61 %

In beiden Fällen sieht man unter dem Mikroskop gelartige Massen, die erst im polarisierten Licht ein Netzwerk von kleinsten, zweidimensionalen Kristallen erkennen lassen.

Für die zuletzt beschriebenen hochdispersen Produkte wurden mit Hilfe des Ostwald'schen Farbkörpers folgende Farbtöne gefunden:

04 ae hellgelb

00 ac weiss mit gelbl. Stich

d). Karbonat durch weitere Karbonatisierung von basischem Karbonat nach c).

Die Karbonatisierung von hochdispersem Bleioxyd führt nach 17 Minuten zu einem stark gequollenen Bleiweiss; bei ca 1 - stündiger Einwirkung von Kohlensäure sinkt die Masse nahezu auf ihr Anfangsvolumen zusammen und liefert dabei einen gelblichweissen Bodenkörper, der

unter dem Mikroskop bereits prismatische Kristalle von normalem Karbonat zeigt, vergl.[19].

Die analytische Zusammensetzung und die Farbe des mit Alkohol gewaschenen und bei 120° getrockneten Produkts weisen auch hier auf einen Gehalt an unverändertem Bleioxyd hin.

	Gef.	Ber.
PbO	85,76 %	83,53 %
CO_2	14,03 %	16,47 %

Farbe: 00 ac weiss mit gelbl. Stich.

Zersetzungsversuche.

Bei den Zersetzungsversuchen diente als Reaktionsgefäss ein Kölbchen, das einerseits zu einer Volmer'schen Quecksilberdampfstrahlpumpe führte, andererseits über ein mit P_2O_5 beschicktes Gefäss mit einem Manometer verbunden wurde. Die einzelnen Teile wurden soweit als möglich durch Normalschliffe miteinander verbunden. Ueber den Zersetzungskolben, neben dem ein stickstoffgefülltes Thermometer hing, wurde ein elektr. Ofen geschoben, der auf ca 500° erwärmt werden konnte; die Wärmeisolation nach oben erfolgte durch passend geschnittene Asbestscheiben.

Für die Zersetzungsversuche wurden jeweils 1 - 2 gr Substanz in den Kolben gebracht; dann wurde evakuiert und langsam erhitzt um Zerstäubung des Materials zu verhüten. Dauerndes Absaugen führte den Zerfall rasch und vollständig zu Ende, wobei durch Anwendung von Temp. zwischen 200° und 300° ein Zusammenbacken des Oxyds verhindert werden konnte. Die Vollständigkeit der Zersetzung wurde am

Ausbleiben der Gasentwicklung bei Fortsetzung der Erhitzung nach Abschluss gegen die Pumpe hin, in einzelnen Fällen noch durch nachträgliches Wägen und Glühen des Oxyds kontrolliert, wobei mitunter Gewichtsabnahmen von 0,2 % - 0,3 % festgestellt werden konnten.

Zur genetischen Charakterisierung können in erster Annäherung die Zersetzungstemperaturen der Ausgangskarbonate dienen, wie sie sich durch Beobachtung des ersten Auftretens eines CO_2- Druckes feststellen lassen. Es schien aber zweckmässig, den Reaktionsverlauf bei den verschiedenen Präparaten noch irgendwie in seiner Ganzheit zu kennzeichnen. Da es nur auf einen relativen Vergleich ankam, haben wir dies auf folgende Weise versucht:

Im Reaktionsgefäss wurden jeweils 2 gr der Substanz nach Herstellung des Vakuums erhitzt und zwar so, dass in gleichen Zeiten gleiche Temperaturerhöhungen stattfanden, nämlich $1{,}5^{\circ}$ pro Minute. Bei 340° wurden die Versuche jeweils unterbrochen, obwohl die Zersetzung noch nicht vollständig war. Die am Manometer abgelesenen CO_2- Drucke wurden auf der Ordinate, die Temperatur (T) auf der Abszisse eines Koordinatensystems aufgetragen. Die so erhaltenen Werte geben nur Beziehungen zwischen den einzelnen Produkten wieder, die auf ihre Entstehungsweise zurückgeführt werden können. Die in Fig. 1 gezeichneten Kurven werden durch folgende, im präparativen Teil beschriebene Karbonate erhalten:

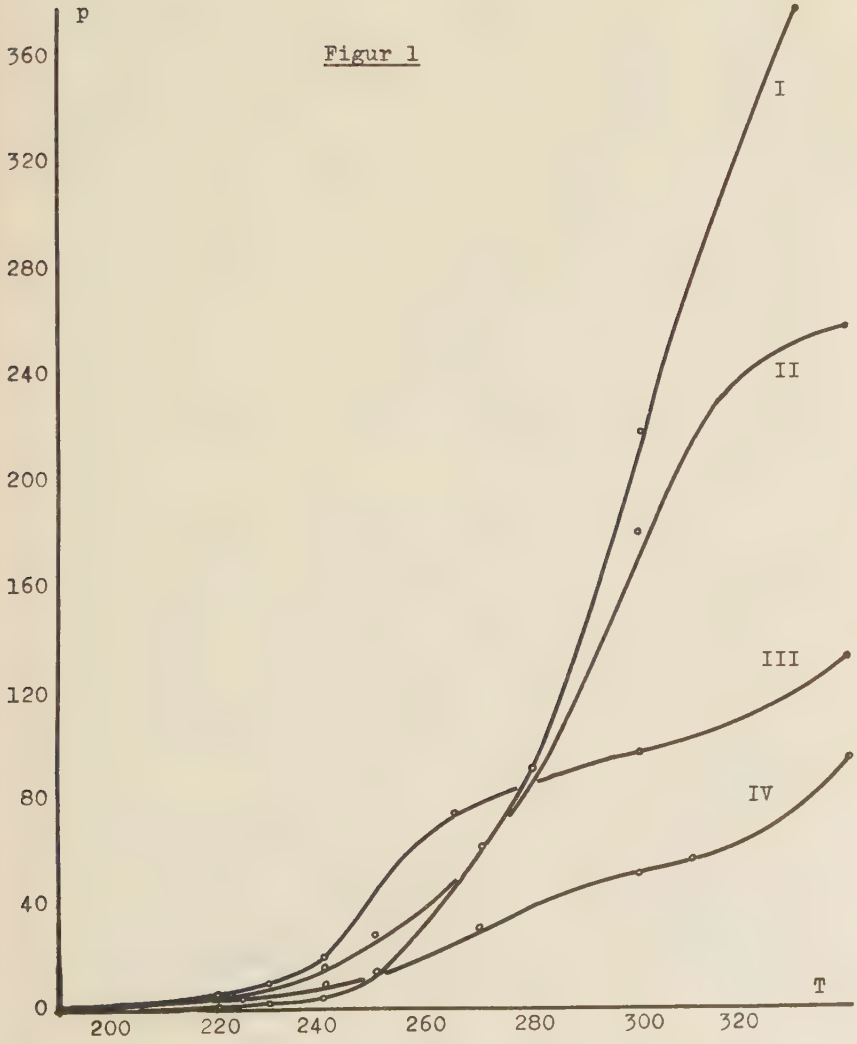
Kurve I : Normales Karbonat durch Fällung (b).

" II : Ueberkarbonatisiertes Oxyd (d).

" III : Hochdisperses bas. Karbonat (c).

" IV : Basisches Bleikarbonat (a).

Figur 1



Die nach dieser Methode gewonnenen Kurven zeigen in den einzelnen Fällen einen ganz charakteristischen Verlauf. Das gefällte mikrokristalline Karbonat zersetzt sich am schnellsten, obwohl seine Oberfläche im Vergleich zum "überkarbonatisierten" Oxyd (d) kleiner ist. Zur Erklärung kann angenommen werden, dass im ersten Fall das Wegdiffundieren von CO_2 durch die lose beisammenliegenden Kristalle erleichtert wird, während die wabenartige Struktur des Gels den raschen Austritt des Gases zu hindern vermag. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den basischen Karbonaten, wo besonders bei dem aus metallischem Blei gewonnenen Produkt leicht kompakte Massen durch das Aufeinanderliegen der Lamellen entstehen können. Die Knickpunkte im Verlaufe der Kurven III und IV dürften auf die gleichzeitige Abgabe von H_2O, das nicht sogleich vom Trocknungsmittel aufgenommen wird, zurückzuführen sein.

Die erhaltenen Produkte waren in jedem Falle pseudomorph nach dem Ausgangsmaterial, liessen sich jedoch durch gelindes Zerdrücken in ein Pulver überführen, in welchem eine kristalline Struktur mikroskopisch nicht nachweisbar war. Röntgenographisch wurden scharfe Liniendiagramme erhalten; das Auftreten "amorpher Ringe" konnte nie beobachtet werden.

Mit Hilfe des Ostwald'schen Farbkörpers wurden wiederum Farbbestimmungen vorgenommen.

Die folgende Tabelle fasst die genetischen und objektiven Daten zur Charakteristik der durch Karbonat-

zersetzung erhaltenen Oxyde zusammen. Die eingeklammerten Bezeichnungen sollen bedeuten, dass diese Bestandteile, nach der Intensität ihrer Linien geschätzt, in untergeordneter Menge vorhanden sind.

Karbonat	a) Bas.Karb.	b) Gef.Karb.	c) Hochdisp. Prod.	d) Ueb.karb. Prod.
Zers.-beginn	200°	225°	190°	190°
Oxydnatur	PbO_r+(PbO_g)	PbO_r	PbO_r+(PbO_g)	PbO_r
Oxydfarbe	gelborange 13 cl	gelborange 08 ae	gelborange 13 cg	orange 13 ai
Diagramm	2	1	3	4
Zers.-Kurve	IV	I	III	II

Als Resultat ergibt sich, dass aus den wasserfreien normalen Karbonaten bei langsamer und so tief als möglich gehaltener Erhitzung nur rotes Oxyd erhalten wurde. Auch in dem aus "überkarbonatisiertem" Material, das nach Farbton und analytischen Daten noch gelbes Oxyd enthält, gewonnenen Oxyd konnten Linien von PbO_g nicht beobachtet werden. Diese waren aber nach frühern Versuchen von Nitschmann auch in dem Ausgangsmaterial selbst nicht zu erkennen. In den Zersetzungsprodukten von basischem Karbonat dagegen waren geringe Mengen von gelbem nachweisbar. Auch diese Beobachtung spricht, entsprechend dem, was im Abschnitt über die Hydratzersetzung ausgeführt wurde, dafür, dass gelbes Oxyd bei thermischer Zersetzung fester Verbindungen auf einem sekundären Wege, jedenfalls unter Mitwirkung von abgegebenem Wasser entsteht. Beachtenswert ist, dass diese Feststellungen in gleicher Weise für deutlich kristallines und das hochdisperse Material, dessen beson-

dere strukturelle Beschaffenheit durch die Versuche von Hostettler anschaulich gemacht wurde, gelten.

Unser Befund steht in einem gewissen Widerspruch zu Beobachtungen von Le Blanc und Eberius[13], die bei der Zersetzung von normalem Karbonat zunächst einheitlich gelbes Oxyd erhalten haben, das in längerer oder kürzerer Zeit spontan in rotes überging. Da die Frage von einigem Interesse ist, haben wir noch eine Anzahl Versuche zu ihrer Klärung gemacht.

Wir stellten das Ausgangsmaterial von Le Blanc und Eberius her, indem zu 100 ccm einer mit CO_2 gesättigten 5 %-igen Lösung von Ammoniumkarbonat 100 ccm einer 15 %-igen Bleiacetatlösung gegeben wurden. Der weisse Niederschlag bestand aus einem Haufwerk kleiner Nadeln. Bei seiner Zersetzung im Vak. trat anfangs eine dunkle Färbung auf, die nach einiger Zeit einen Stich ins Gelbgrüne bekam und auf einmal in ein stumpfes Rot überging. Das dunkle Zwischenprodukt wurde gesondert untersucht. Es enthielt noch unzersetztes Karbonat. Eine Probe wurde beim Erhitzen auf dem Heiztisch des Mikroskopes bei 170° heller; dasselbe war auch beim Aufbewahren des Präparates bei Zimmertemp. nach längerer Zeit zu bemerken. Röntgenaufnahmen der Produkte ergaben in jeden Falle das Vorliegen von nur rotem Oxyd neben Karbonat (Diagr. 5 - 8).

Die Erscheinungsfolge war dieselbe, gleichviel ob das Karbonat im Vak. in dünner Schicht ausgebreitet war oder in einem Röhrchen in hoher Schicht bei sonst vergleichbaren Bedingungen zersetzt wurde. Ebenso machte es

keinen Unterschied, ob die Zersetzung langsam bei 250° oder 270° oder rasch bei 300° durchgeführt wurde.

Wir haben daher die primäre Bildung von PbO_g nicht reproduzieren können, wollen aber damit nicht sagen, dass der Effekt nicht realisierbar sei. Wir halten im Gegenteil für durchaus möglich, dass grade die Zersetzung von Karbonatkristallen, bei der PbO beim Zusammenbruch des Gitters gewissermassen in einer CO_2- Atmosphäre aus molekularer Zerteilung zur Verdichtung kommt, ähnlich wie bei der Bildung des Aerogels zur instabilen gelben Stufe führen kann. Dies würde auch nicht zu unserer oben diskutierten Auffassung über die Entstehungsbedingungen von PbO_g und PbO_r in Gegensatz kommen, denn diese besagt nur, dass die Ueberschlagung der instabilen Stufe durch die topochemischen Bedingungen befördert wird, die eben für den kristallchemischen Bildungsvorgang von Oxyd aufgehoben werden, wenn z. B. ein rascher und durchgreifender Zerfall des Gitters erfolgt.

C. Zersetzungsvorgänge in basischen Halogensalzen.

Es erschien uns zweckmässig, das Verhalten von PbO in einem Bindungszustande, wie er in festen basischen Salzen vorliegt, näher zu untersuchen. Dies führte zugleich zu Versuchen über die thermische Zersetzung derartiger Verbindungen, die sich ebenfalls, wie in den vorausgehenden Beispielen, als lokalisierte Reaktionen unter Bildung von Bleioxyd abspielen. Obwohl derartige Versuche nur an ausgewählten Typen der insgesamt verwendeten Verbindungen angestellt wurden, führen wir an dieser Stelle doch schon die Darstellungsweisen der überhaupt benutzten basischen Salze gemeinsam an.

Präparate.

Die Zahl der verwendbaren Verbindungen erwies sich als eine so grosse, dass die Beschränkung auf einige wenige Typen notwendig wurde, um nicht ein unübersehbares Material verarbeiten zu müssen. Aus diesen Gründen schienen uns Substanzen am geeignetsten, die ihrem Oxydgehalt nach Extreme darstellten und dazu einfache Verhältnisse in Bezug auf den Chemismus der Anionen voraussehen liessen. Daher wählten wir das Chlorid, Bromid und Jodid der hochbasischen Salze mit 6 PbO, und dazu das Chlorid der niederbasischen Verbindung mit 1 PbO.

1). Darstellung von hochbasischem Chlorid $6PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$.

a) Nach V. Kohlschütter und Hostettler[19]:

Nach dieser Methode lässt man verdünnte Salzsäure auf Bleioxyd einwirken. Verwendet wurde dazu eine

hochdisperse Bleiglätte vom Schüttgewicht 0,95, die infolge ihrer starken Unterteilung eine rasche und vollständige Umsetzung erwarten liess. Zu 15,6 gr Oxyd wurden nach und nach 2 l 0,01 n HCl unter häufigem Umschütteln gegeben. Die Masse begann rasch zu quellen und färbte sich gelblichweiss; u. d. Mikr. konnte neben den langen Nadeln des basischen Salzes noch unangegriffenes Oxyd festgestellt werden, dessen Teilchen in lebhafter Brown'scher Bewegung waren. Zusatz von mehr Säure als der berechneten Menge entsprach, bewirkte keine Aufhellung der Farbe; da die überstehende Flüssigkeit nicht sauer reagierte, musste die Bildung von niederbasischen Verbindungen angenommen werden. Das Präparat wurde nun rasch abfiltriert, mit Wasser und Aceton gewaschen, und dann im Vakuumexsikkator über Aetzkali aufbewahrt. Die Aufnahme von CO_2 war dabei schwer vollständig zu verhindern, bei der Analyse wurde daher der CO_2- Gehalt jeweils bestimmt und vom Resultat abgezogen.

Analytischer Teil: Bei den Chloriden wurden jeweils Wasser, Kohlensäure, Blei und Chlor bestimmt, beim Bromid und Jodid genügte für unsere Zwecke die Ermittlung des Verhältnisses von Blei zu Halogen. Für den H_2O- und CO_2-Gehalt kam die bei der Bleiweissanalyse gebräuchliche Methode zur Anwendung. Zur Bestimmung von Blei und Halogen gingen wir folgendermassen vor: 0,5 gr - 1 gr Substanz wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit konz. Ammoniumkarbonatlösung in der Kälte gefällt. Nach einigen Stunden konnte der Niederschlag von $PbCO_3$ abfiltriert und

ausgewaschen werden, worauf er in Salpetersäure gelöst und das Blei in üblicher Weise als Sulfat bestimmt wurde. Im angesäuerten Filtrat ermittelten wir das Halogen gravimetrisch als Silbersalz. Die so erhaltenen Resultate waren unbefriedigend, im Filtrat wurden häufig noch Spuren von Blei gefunden. Wir bestimmten nun das Blei direkt durch Fällen der salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure, nachfolgendem Eindampfen und Abrauchen. In einer zweiten Portion wurde das Halogen mit Sibernitrat gefällt; die Bildung basischer Salze kommt in der stark sauren Lösung nicht in Frage, Adsorption von Bleiionen durch den Niederschlag konnte nicht nachgewiesen werden. Die nach dieser Methode ermittelte Zusammensetzung der basischen Salze steht in genügender Uebereinstimmung mit den berechneten Werten.

Die folgende Angabe über die analytische Zusammensetzung bezieht sich auf ein Produkt, das mit der ca 1 1/4-fachen theoretischen Menge Salzsäure hergestellt war:

	Gef.	Ber.
Pb	85,18 %	87,73 %
Cl	6,03 %	4,29 %
H_2O	1,72 %	2,18 %
CO_2	1,66 %	---

Trotz aller Vorsichtsmassregeln wurden erhebliche Mengen CO_2 aufgenommen, was wohl auf den Gehalt an unvollständig umgesetztem Oxyd zurückzuführen ist. Ausserdem wurde zuviel Chlor und zu wenig Wasser gefunden, was schon die gelbliche Farbe des Produkts vermuten liess.

Diese Tatsachen zeigen, dass ein einheitliches Chlorid nach dieser Methode nicht erhalten werden kann, dagegen erwies sich als sehr vorteilhaft eine Vorschrift von Strömholm, die in Zukunft für alle hochbasischen Salze verwendet wurde und sehr schöne, einheitliche Präparate ergab.

b). Nach Strömholm[21]:

Das hochbasische Chlorid wird durch Einwirkung einer verdünnten Kaliumchloridlösung auf Bleioxydhydrat gewonnen.

Das Bleihydroxyd wurde nach E. Müller[11] durch langsames Vermischen von 4 gr NaOH in 50 ccm Wasser und 17,5 gr Bleiacetat in 150 ccm Wasser hergestellt. 16,25 gr Oxydhydrat versetzten wir mit 400 ccm einer 0,05 n KCl-Lösung in kleinen Portionen, wobei nach jeder Zugabe tüchtig geschüttelt wurde. Nach einiger Zeit erfüllte die Masse unter enormer Volumenzunahme das ganze Gefäss. Das rein weisse Produkt erwies sich u. d. Mikr. als nicht ganz einheitlich; neben den langen Nadeln von basischem Chlorid war noch unverändertes Hydrat vorhanden, welches auf erneuten Zusatz von 200 ccm KCl - Lösung aber auch umgesetzt wurde. Nach dem gründlichen Waschen mit Wasser und Aceton, erwärmten wir das Präparat noch kurze Zeit auf 70° im Trockenschrank, um es dann über Aetzkali aufzubewahren. Die Behandlung mit Aceton muss rasch vor sich gehen, sonst tritt unter Gelbfärbung Wasserverlust ein; aus denselben Gründen darf nur kurz und bei nicht zu hoher Temp. getrocknet werden. Die Analyse ergab folgende Werte für ein weisses, sorgfältig behandeltes Präparat:

	Gef.	Ber.
Pb	87,70 %	87,73 %
Cl	4,07 %	4,29 %
H_2O	2,09 %	2,18 %
CO_2	0,60 %	---

Wenn das basische Salz zulange dem Aceton ausgesetzt bleibt oder unvorsichtig hoch erhitzt wird, so beginnt es sich gelb zu färben. Für 2 solche Präparate ergaben sich Wassergehalte von 1,83 % und 1,87 % (ber.2,18%).

2). Darstellung von hochbasischem Bromid $6PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$.

Im Prinzip wurde genau gleich verfahren wie beim Chlorid: zu 16,25 gr Oxydhydrat wurden 600 ccm einer 0,05 n KBr - Lösung gegeben. Anfangs trat dabei eine gelbe Färbung auf, die nach Strömholm auf die Bildung eines niederbasischen Salzes mit 3 PbO zurückzuführen ist. Nach einiger Zeit war die Masse weiss geworden, wobei auch hier starke Quellung auftrat. Das mikroskopische Bild zeigte lange und dünne Nadeln, die auf den ersten Blick grosse Aehnlichkeit mit dem Chlorid aufwiesen. Die übrige Behandlung des Präparates geschah wie oben bereits beschrieben wurde. Die analytische Untersuchung beschränkte sich hier und auch beim folgenden Jodid auf die Bestimmung von Blei und Halogen.

	Gef.	Ber.
Pb	83,11 %	83,23 %
Br	9,12 %	9,19 %

3). Darstellung von hochbasischem Jodid $6PbO \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$.

Die Arbeitsweise ist wieder dieselbe wie bei den andern Salzen, nur musste die 0,05 n KJ-Lösung äusserst langsam zugegeben werden, da sonst nicht ein einheitliches Produkt entstand. Bei schwacher Vergrösserung zeigten sich u. d. Mikr. lange Prismen, die meistens strahlenförmig angeordnet und vielleicht durch innere Unterteilung grösserer Kristalle entstanden sind. Gibt man die KJ-Lösung in einem Guss zum Oxydhydrat, so bildet sich neben dem erwähnten Jodid noch ein anderer Körper, der in winzigen Nadeln auftritt. Möglicherweise liegt hier das von Strömholm beschriebene $9PbO \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ vor.

Die Volumenvermehrungen, die für die beiden andern Halogenide so charakteristisch sind, konnten hier nur in ganz geringem Umfang beobachtet werden.

Die Jodide sind von lebhafter, lichtgelber Farbe. Bei der Analyse wurden folgende Blei- und Jodwerte gefunden:

	Gef.	Ber. für $6PbO \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$
Pb	78,83 %	78.96 %
J	13,80 %	13,84 %

Auf die Analyse des 9 - basischen Jodids wurde verzichtet, da es uns nie gelang, diesen Körper ganz einheitlich zu erhalten; immer trat als Verunreinigung das andere Jodid auf.

4). Darstellung von niederbasischem Chlorid $PbO \cdot PbCl_2 \cdot H_2O$.

Nach de Schulten[22] wird das einbasische Salz durch Zugabe von 50 gr Natriumchlorid in 250 ccm Wasser zu einer siedenden Lösung von 1000 gr Bleiacetat in 2½ l Wasser erhalten. Es besteht aus farblosen Prismen, die rhombisch und isomorph mit dem entspr. Bromid und Jodid sind, welche auf ähnliche Weise dargestellt werden können. Wir haben diese Methode zur Darstellung des basischen Salzes selbst nicht verwendet.

a). Nach Hayek[23]:

Pb(OH)Cl kann durch Erwärmen äquivalenter Mengen Bleioxyd und Bleichlorid in kaltgesättigter $PbCl_2$- Lösung erhalten werden. Nach einigen Stunden kann durch Schlämmen mit Aceton noch unverändertes Oxyd vom basischen Salz getrennt werden. Wir erhielten so kleine dicke Prismen, die aber immer einen leichten Stich ins Gelbliche aufwiesen; ausserdem war die Ausbeute an einheitlichem Material schlecht.

b). Nach Duff und Bills[24] :

Zu einer 20 %-igen siedenden Lösung von Hexamethylentetramin (3 Mol) gibt man nach und nach eine heisse gesättigte Lösung von Bleichlorid (1 Mol), wobei das Sieden noch einige Zeit fortgesetzt wird. Es entsteht so ein rein weisser Niederschlag von basischem Chlorid, der bei lange fortgesetztem Kochen Chlor verliert und braun wird. Er besteht aus gut ausgebildeten rhombischen Prismen, wenn die $PbCl_2$- Lösung langsam zum Hexamethylentetramin gegeben wird; beim raschen Zugiessen dagegen entstehen Somatoide.

Das basische Salz wurde wie gewöhnlich mit Wasser und Aceton gewaschen und im Trockenschrank auf 70° erwärmt.

Die Analyse zeigt, dass dieses Produkt CO_2- frei ist, während beim Arbeiten mit Harnstoff an Stelle des Hexamethylentetramins, wie es auch versucht wurde, dies im Allgemeinen nicht zutrifft.

Die analytische Untersuchung ergab:

	Gef.	Ber.
Pb	79,73 %	79,80 %
Cl	13,74 %	13,66 %
H_2O	3,36 %	3,47 %
CO_2	0,07 %	---

Die Zersetzung der basischen Salze.

a). Hochbasisches Chlorid:

Anlässlich der Darstellung dieses Salzes konnte bei zu ausgedehnter Behandlung mit Aceton oder beim unvorsichtigen Erwärmen eine leichte Gelbfärbung der Substanz beobachtet werden, die auf Wasserverlust zurückzuführen war. Um diese Verhältnisse genauer kennen zu lernen, wurde eine Probe von weissem hochbasischem Chlorid in einem kleinen Kolben zuerst im Paraffinölbad, dann in der KNO_3-$NaNO_3$- Schmelze erhitzt. Bei 80° begann Wasser zu entweichen, bei 130° traten gelbe Flecken auf, die sich rasch vermehrten bis das Präparat vollständig homogen aussah. Die hellgelbe Farbe wurde bei allmählich gesteigerter Temp. immer dunkler; bei 210° war das Produkt goldgelb, bei 380° braungelb und bei 500° dunkelbraun, ohne dass

Verflüssigung eingetreten war. Die zuletzt erhaltenen dunklen Substanzen entwickelten mit Salzsäure Chlor und färbten saure KJ - Stärkelösung augenblicklich blau; die Dunkelfärbung war somit dem Gehalt an aktivem Sauerstoff zuzuschreiben.

Bei weitern Zersetzungsversuchen sollte ausser der Einwirkung der Temp. auch noch der Einfluss der Zeit beobachtet werden. Dazu fand die oben (Seite 37) bereits beschriebene Apparatur Verwendung, da immer im Vakuum gearbeitet wurde.

Die erhaltenen Produkte wurden wie immer durch mikroskopische Betrachtung und durch Vergleich mit dem Ostwald'schen Farbenatlas charakterisiert. In allen Fällen wurden Pseudomorphosen nach dem Ausgangsmaterial erhalten. Die Farbtöne sind gelb mit rötlichem Stich, wobei der Unterschied zwischen den verschieden hoch erhitzten Substanzen gering ist.

Präp.1: 1 Stunde bei 140° entwässert.
Farbe: hellgelb 04 ac.

Präp.2: bei 180° entwässert und 2½ h bei 280° getempert.
Farbe: gelblichrot 08 ae.

Präp.3: bei 180° entwässert und 25 h bei 300° getempert.
Farbe: gelbrötlich 08 ae

Präp.4: bei 180° entwässert und 121 h bei 300° getempert.
Farbe: gelbrötlich 08 ae.

Präp.5: bei 180° entwässert und 1 h auf 470° erhitzt.
Farbe: gelbrot 08 ag.

Bei dieser Temp. (470°) tritt an den kalten Stellen des Zersetzungsgefässes ein weisses Sublimat von $PbCl_2$ auf.

Die Entwässerung von hochbasischem Bromid verläuft ähnlich wie beim Chlorid. Das Jodid dagegen zeigte Farbtöne, die durchwegs dunkler waren. Bei 180° war das Präparat gelborange, bei 205° orange, bei 220° rotorange und bei 280° dunkelrot gefärbt. Bei weiterm Erhitzen tritt Zersetzung unter Abgabe von Jod ein. Wir haben daher diese Produkte nicht näher untersucht.

b). Niederbasisches Chlorid:

Die Entwässerung kann in diesem Falle daran erkannt werden, dass die Nädelchen der Substanz matt und sehr brüchig werden; ein Farbumschlag findet nicht statt.

Präp.6: bei 170° 1 h entwässert, weiss.

Präp.7: bei 300° 72 h getempert. Die Farbe ist weiss mit einem leichten Stich ins Hellgraue.

Wie beim Präp. 5 sublimiert nach einiger Zeit $PbCl_2$ in den Kolbenhals.

Die bisher angewandten Methoden der Farbbestimmung und der mikroskopischen Betrachtung wurden durch röntgenographische Untersuchung der Zersetzungsprodukte ergänzt.

Durch thermische Analyse hat Ruer[25] folgende Bleioxychloride in der Schmelze nachgewiesen:

$PbO \cdot PbCl_2$, $2PbO \cdot PbCl_2$ und $4PbO \cdot PbCl_2$.

Nach seinen Kurven liegt kein Grund zur Annahme noch höher basischer Verbindungen vor; die beiden ersten sind hellgrau und kommen in der Natur als tetragonaler Matlockit und

rhombischer Mendipit vor, das 4 - basische Chlorid ist intensiv gelb gefärbt.

Wird angenommen, dass die für die Schmelze gefundenen Verhältnisse sich auch bei der trockenen Zersetzung des hochbasischen Chlorids geltend machen, so kann erwartet werden, dass nach der Entwässerung kein einheitliches Produkt mehr existiert, sondern eine Spaltung in 2 Phasen stattfindet, gemäss:

$$6PbO \cdot PbCl_2 \rightarrow 4PbO \cdot PbCl_2 + 2PbO$$

Das entstehende freie Bleioxyd sollte nach den Erfahrungen bei andern topochemischen Zersetzungen in seiner roten Modifikation vorliegen, worauf schon hindeutet, dass mit zunehmender Temp. und Erhitzungsdauer der rote Anteil der Farbe grösser wurde. Zum sichern Nachweis der Oxydart wurden die Röntgenspektren verglichen, obwohl es sich herausstellte, dass die Diagramme sehr linienreich sind und die Identifizierung mit Vorsicht geschehen musste.

Diagr.38: zeigt das Spektrum von hochbasischem wasserhaltigem Chlorid $6PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$.

Diagr.39: von Präp. 1 hochbasischem Chlorid nach 1-stündigem Entwässern bei 140°. Die beiden Spektren sind bis auf einige Linien identisch, die zu schwach waren, um genau vermessen zu werden. Es liegen hier wahrscheinlich Verhältnisse vor, wie man sie auch bei den Zeolithen antrifft; das Wasser ist so lose gebunden, dass nach seiner Entfernung aus dem Gitter dieses intakt bleibt. Die Entwässerung ist irreversibel.

Diagr.40: wird nach 2½ - stündigem Erhitzen des hoch-

basischen Salzes auf 280° erhalten: Präp. 2. Das ursprüngliche Gitter beginnt zusammenzubrechen, was sich im Diagramm durch das Auftreten einer breiten flauen Bande und durch das Fehlen mehrerer Linien bemerkbar macht.

Diagr.41: Aufnahme von Präp. 3 nach 25 ^{h} bei 300°. Die flauen Banden sind typisch; einzelne neue scharfe Linien treten auf.

Diagr.42: Präp. 4 wurde 121 ^{h} lang bei 300° getempert. Das Ergebnis ist ein schönes klares Diagramm, das neue Linien enthält. Ein Vergleich mit dem Spektrum von rotem Bleioxyd zeigt, dass sich dieses ohne weiteres einordnen lässt, was in der Abbildung durch Pfeile angedeutet werden soll. Die übrigen Linien müssen unserer Vermutung nach vom $4PbO \cdot PbCl_2$ herrühren.

Diagr.43: ist identisch mit Nr. 42; das lange Tempern wurde im Präp. 5 durch Anwendung höherer Temp. (470°) überflüssig. Die Linien von rotem Oxyd stimmen hier sehr gut mit dem Spektrum überein.

Die beiden letzten Diagramme lassen mit einiger Sicherheit darauf schliessen, dass bei langdauerndem Erhitzen oder durch Anwendung hoher Temp. das hochbasische Chlorid in zwei Phasen gespalten wird, wobei die eine dem roten Bleioxyd entspricht. Der andere Bestandteil dürfte $4PbO \cdot PbCl_2$ sein, da dieser Körper nach Ruer bei 470° noch stabil ist.

Diagr.50: zeigt das niederbasische Chlorid nach Dufr und Bills, durch Hydrolyse mit Hexamethylentetramin erhalten. Je nach der Arbeitsmethode konnten dort gut ausgebildete Prismen oder Somatoide gewonnen werden; ihre Spektren sind identisch. Dasselbe trifft auch für das nach Hayek dargestellte einfach basische Salz aus Bleioxyd- und -Chlorid zu.

Diagr.51: Präp. 6 wurde bei 170° 1 ^{h} lang entwässert. Das Diagramm stimmt mit der Ausgangssubstanz überein. Die Verhältnisse sind hier die gleichen wie beim hochbasischen Chlorid, die Wasserbindung ist zeolithisch.

Diagr.52: Präp. 7 wurde durch 72 - stündiges Tempern bei 300° erhalten. Das Produkt entspricht nach Ruer dem $PbO \cdot PbCl_2$, also einer einheitlichen Substanz. Eine Trennung in die 2 Phasen PbO und $PbCl_2$, oder nach Ruer in $2PbO \cdot PbCl_2$ und $PbCl_2$ ist hier nicht anzunehmen, da das Stabilitätsgebiet des Oxychlorides bei der Zersetzungstemperatur von 300° nicht überschritten wird; ausserdem gibt die weisse Farbe des Präp. einen Hinweis auf das Fehlen wesentlicher Oxydmengen.

III. Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass bei der thermischen Zersetzung von Bleioxydhydrat an der Luft PbO_r und PbO_g entsteht, während im Vakuum bei grossen Kristallen sich PbO_r, bei mittlern und kleinen Individuen sich beide Modifikationen bilden; basisches Bleikarbonat ergibt PbO_r und PbO_g. In beiden Fällen führten wir die Bildung des gelben Oxyds auf die Sekundärwirkung von abgespaltenem Wasser zurück. Aus normalem Bleikarbonat haben wir beim Abbau nur PbO_r erhalten und beim hochbasischen Chlorid ein Gemisch von rotem Oxyd und niederbasischerem Oxychlorid. Im letzten Fall entweicht das Wasser vor der Spaltung des Salzes, sodass die Bedingungen zur Bildung von PbO_g nicht gegeben sind.

2. Die mikroskopische Betrachtung der Zersetzungsprodukte ergab Pseudomorphosen nach dem Ausgangsmaterial. Röntgenographisch haben wir ausser PbO_r und PbO_g keine andern Monoxydgitter gefunden, somit wurde keine Uebergangsform der einen zur andern Modifikation festgestellt; Gitterdehnungen traten bei unserer Untersuchungsmethode nirgends hervor.

Eine Charakterisierung der Oxyde durch Bestimmung ihrer Farbe mit dem Ostwald'schen Farbatlas zeigte die Anwesenheit von rotem Oxyd in gelbem, gestattete aber nicht immer mit Sicherheit die Feststellung von PbO_g in PbO_r. Grünliche bis dunkelgraue Farbtöne sind einem optischen Effekt zuzuschreiben, indem das Material nicht unmittelbar vom Licht getroffen wird, sondern unter einer dünnen Schicht von anderer Brechung liegt.

Literaturverzeichnis.

1) V. Kohlschütter u. Roesti. Ber. 56, 275. (1925).

2) Ullmann. Enzykl. d. techn. Chemie. 2, 711.

3) Stäger. Z. angew. Ch. 42, 370. (1929).
Koll. Z. 65, 319. (1933).

Nitschmann. Helv. chim. Acta. 18. 759. (1935).

5) Levi u. Natta. Nuovo Cim. 3, 114. (1926).

6) Dickinson u. Friauf. J. Am. chem. Soc. 46, 2457.(1924).

7) Laves. Z. Krist. A 73, 275. (1930).

8) Halla u. Pawlek. Z. physikal. Ch. 128, 49. (1927).

9) Jäger u. Germs. Z. anorg. Ch. 119, 145. (1921).

10) Diss. Bern. F. Bosshardt (1924).
R. Marti (1922).
N. Neuenschwander (1922).

11) E. Müller. Z. physikal. Ch. 114, 129. (1924).

12) Hüttig u. Steiner. Z. anorg. Ch. 197, 257. (1931).

13) Le Blanc u. Eberius. Z. physikal. Ch. A 160, 69.(1932).

14) H.W. Kohlschütter. Koll. chem. Beihefte. 24, 319.(1927).

15) Ruer. Z. anorg. Ch. 50, 265. (1906).

16) V. Kohlschütter u. Scherrer. Helv. chim. Acta.7,337.(1924)

17) E. Knudsen. Diss. Bern. (1927).

18) Centnerszwer, Falk u. Awerbuch.
Z. physikal. Ch. 115, 29. (1925).

19) V. Kohlschütter u. Hostettler. Helv.chim.Acta.15,1425.(1932)

20) V. Kohlschütter u. Tüscher. Z. El. Ch. 27, 225. (1921).

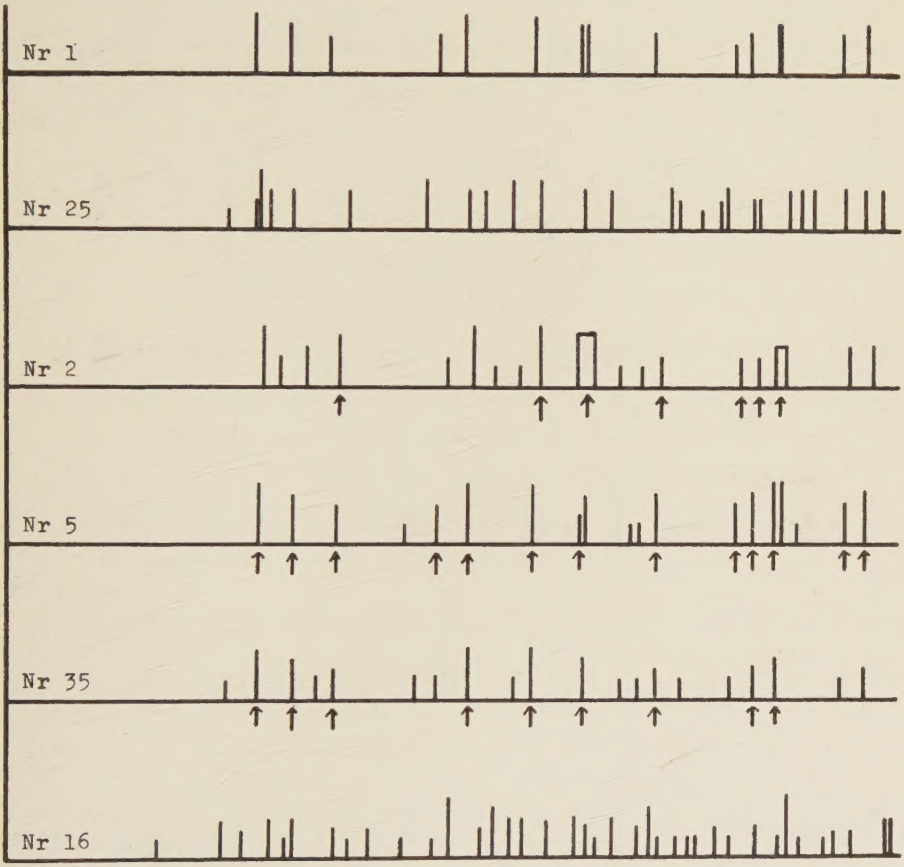
21) Strömholm. Z. anorg. Ch. 38, 429. (1904).

22) de Schulten. Ausz. Z. Krist. 31, 74. (1899).

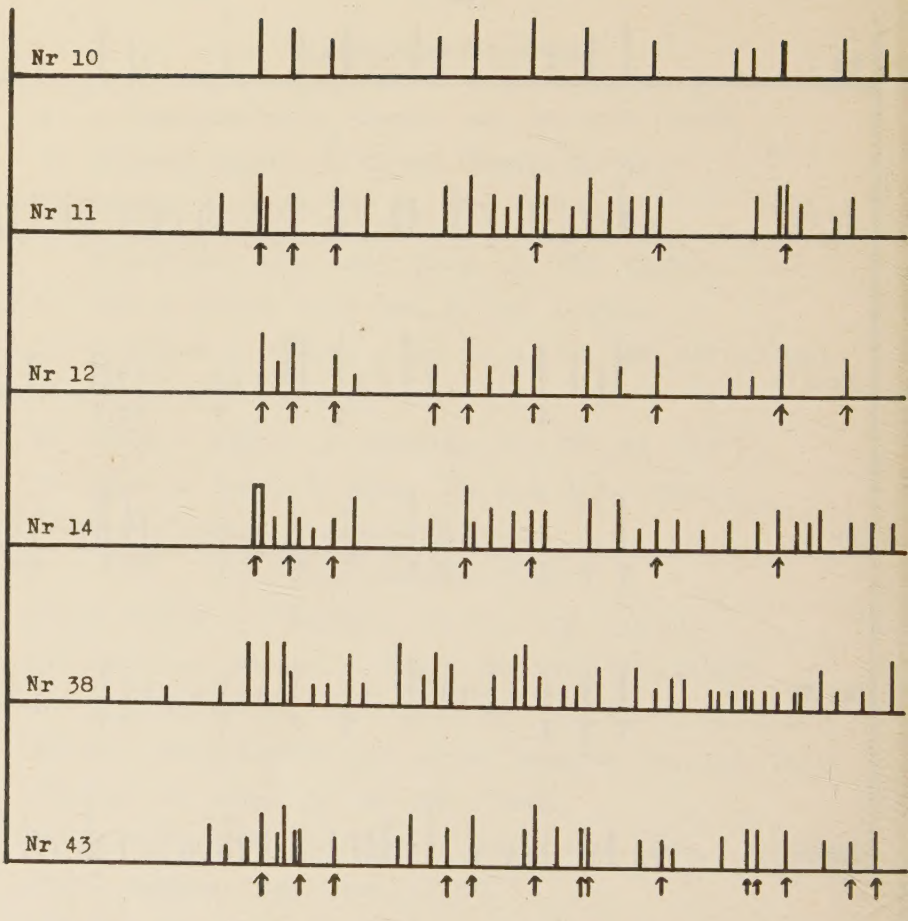
23) Hayek. Z. anorg. Ch. 210, 241. (1933).

24) Duff u. Bills. J. chem. Soc. London. 411, (1929).

25) Ruer. Z. anorg. Ch. 49, 365. (1906).



Nr 1: PbO_r aus gefälltem normalem Karbonat bei 300° i. Vak.
Nr 25: PbO_g, Rauchoxyd.
Nr 2: PbO_r↑ und PbO_g aus bas. Karbonat in hexagonalen Blättchen bei 300° i. Vakuum.
Nr 5: PbO_r↑ aus Karbonat Le Blanc bei 300° i. Vak., rötl. Prod.
Nr 35: PbO_r↑ und PbO_g aus Rauchoxyd, scharf gerieben.
Nr 16: Bleioxydhydrat Müller a), Hüttig b), Bosshardt c) und d).



Nr 10: PbO_r aus Hydrat Bosshardt c) bei 135° i. Vak.

Nr 11: PbO_r↑ und PbO_g aus Hydrat Bosshardt c) bei 145° nicht im Vakuum.

Nr 12: PbO_r↑ und PbO_g aus Hydrat Hüttig b) bei 125° i. Vak.

Nr 14: PbO_r↑ und PbO_g aus Hydrat Müller a) bei 160° i. Vak. rasch zersetzt.

Nr 38: Hochbasisches Chlorid Strömholm $6PbO \cdot PbCl_2 \cdot 2H_2O$.

Nr 43: PbO_r↑ und basisches Chlorid aus hochbasischem Chlorid Strömholm, i. Vak. auf 470° erhitzt.

Curriculum vitae

Ich wurde am 7. April 1907 in Basel geboren und bin in Köniz heimatberechtigt. Sämtliche Schulen absolvierte ich in Bern, wo ich im Jahre 1927 am städtischen Realgymnasium die Maturitätsprüfung bestand und danach dem Chemiestudium an der hiesigen Universität oblag.